

**DARSTELLUNG VON KATIONISCHEN ZELLSTOFFEN
UND UNTERSUCHUNG DER
WIRKUNGSMECHANISMEN BEI IHREM EINSATZ IN
DER PAPIERHERSTELLUNG**

Vom Fachbereich Chemie
der Technischen Universität Darmstadt
zur
Erlangung des akademischen Grades eines
Doktor-Ingenieurs
angenommene

DISSERTATION

eingereicht von
Diplom-Ingenieur Jochen Gattermayer
aus Bonn

Berichterstatter:	Prof. Dr. E. Gruber
Mitberichterstatter:	Prof. Dr. H. C. Böhm
Tag der Einreichung:	01.03.2001
Tag der mündlichen Prüfung:	30.04.2001

Darmstadt 2001

Die vorliegende Arbeit wurde unter Anleitung von Prof. Dr. phil. E. Gruber im Fachbereich Chemie der Technischen Universität Darmstadt in der Zeit von Januar 1998 bis März 2001 durchgeführt.

Danken möchte ich an dieser Stelle:

Herrn Prof. E. Gruber für die Ermöglichung dieser Arbeit, für die gewährten Freiräume und für seine Unterstützung.

Herrn Dr. Schempp für seine immerwährende Diskussions- und Hilfsbereitschaft und für viele gute Ratschläge zur Durchführung dieser Arbeit.

Herrn F. Trietsch für die Anfertigung einiger Arbeiten im Rahmen dieser Arbeit und für seinen großen Beitrag zur guten Arbeitsatmosphäre.

Allen Kollegen, insbesondere meinem Projektpartner Dr. Pätzold, für die angenehme Arbeitsatmosphäre und viele anregende Diskussionen.

Meinen Eltern und meinem Bruder für die Unterstützung während des gesamten Studiums und für ihre Geduld in schwierigen Zeiten.

Besonderer Dank gilt meiner Freundin Melanie für ihr Verständnis und ihre Unterstützung. Viel Erfolg bei Deiner eigenen Arbeit.

Inhaltsverzeichnis

1	EINLEITUNG UND ZIELSETZUNG	1
2	THEORETISCHER TEIL	6
2.1	ART UND HERKUNFT KLEBENDER VERUNREINIGUNGEN	6
2.2	MODELLVORSTELLUNG ZUR STÖRSTOFFENTFERNUNG UND ZUR ADSORPTION	8
2.2.1	Störstoffbekämpfung - Stand der Technik	8
2.3	KATIONISIERTE ZELLSTOFFE ALS MITTEL ZUR STÖRSTOFFBEKÄMPFUNG	10
2.3.1	Grundlagen der Adsorption	12
2.3.2	Adsorption von Polymeren ²⁴	16
2.4	EINGESETZTE UNTERSUCHUNGSMETHODEN	20
2.4.1	Polyelektrolyttitration	20
2.4.2	Zeta-Potenzial	22
2.4.3	Bestimmung der Oberflächenenergie über Randwinkelmessung	25
2.4.4	Bestimmung des Weißgrades	28
2.5	AUSGEWÄHLTE PAPIERTECHNISCHE EIGENSCHAFTEN	30
2.5.1	Mahlgrad	30
2.5.2	Kappa-Zahl	30
3	HERSTELLUNG DER KATIONISCHEN ZELLSTOFFE	31
3.1	DIREKTKATIONISIERUNG VON CELLULOSE	32
3.2	KATIONISIERUNG DURCH RADIKALISCHE PFROPFUNG	34
3.3	OPTIMIERUNG DER REAKTIONSPARAMETER FÜR DIE KATIONISIERUNGSREAKTIONEN	37
3.3.1	Direktkationisierung mit Glycidyltrimethylammoniumchlorid (GMAC)	37
3.3.2	Direktkationisierung mit Glycidyldimethyldodecylammoniumchlorid	40
3.3.3	Pfropfung nach der Cerionenmethode	42
4	CHARAKTERISIERUNG DER MODIFIZIERTEN ZELLSTOFFE	42
5	ADSORPTION VON MODELLSTÖRSTOFFEN AM POLYESTERSIEB	44
5.1	EINGESETZTE MODELLSTÖRSTOFFE	44
5.1.1	Vorversuche zur Ablagerung von Modellstörstoffen mit klebendem Potenzial	45
5.1.2	Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen der Klebstoffe	48
5.2	OPTIMIERUNG DER VERSUCHSPARAMETER FÜR DIE ABLAGERUNGSVERSUCHE AM ROTIERENDEN SIEB	50
5.2.1	Einfluss der Salzkonzentration auf die Ablagerungsneigung	50
5.2.2	pH-Abhängigkeit der Adsorption	52
5.2.3	Temperaturabhängigkeit der Adsorption	53

5.2.4	<i>Abhängigkeit von der Rührintensität und der Rotationsgeschwindigkeit des Analysators mit Rotierendem Sieb (ARS).....</i>	55
5.3	VORBEREITENDE ARBEITEN ZUR ADSORPTION AN KATIONISCHEN ZELLSTOFFEN'	56
6	EINSATZ VON STÖRSTOFFFÄNGERN ZUR BESEITIGUNG VON MODELLSTÖRSTOFFEN MIT KLEBENDEM POTENZIAL	58
6.1	STÖRSTOFFENTFERNUNG.....	58
6.2	ADSORPTION AN KATIONISCHEN ZELLSTOFFEN.....	59
6.3	KATIONISIERTE REGENERATCELLULOSE (CELLCAT®) ALS STÖRSTOFFFÄNGER	63
6.4	ADSORPTIONSWIRKUNG VON MISCHUNGEN AUS UNBEHANDELTEN UND KATIONISIERTEN ZELLSTOFFEN	65
6.5	KATIONISCHE CELLULOSEN ALS FILTERMATERIALIEN.....	66
6.6	LADUNGSBILANZEN DER SYSTEME MIT KATIONISCHEN ZELLSTOFFEN.....	68
7	ADSORPTION VON MODELLSTÖRSTOFFEN AM PAPIERMASCHINENSIEB IN GEGENWART VON KOMPONENTEN DER FASERSTOFFSUSPENSION	71
7.1	ADSORPTION AM SIEB IN GEGENWART VON FÜLLSTOFFEN	71
7.1.1	<i>Untersuchung der Ablagerungen.....</i>	76
7.1.2	<i>Modellvorstellungen des Ablagerungsverhaltens</i>	78
7.1.3	<i>Variation der Füllstoffkonzentrationen.....</i>	79
7.2	ADSORPTION VON MODELLSTÖRSTOFFEN AM SIEB IN ANWESENHEIT VON ZELLSTOFF	81
7.3	ADSORPTION VON MODELLSTÖRSTOFFEN AM SIEB IN ANWESENHEIT VON KATIONISCHEN ZELLSTOFFEN UND FÜLLSTOFFEN.....	83
7.3.1	<i>Einfluss der Zugabereihenfolge auf die Adsorptionswirkung von kationischen Zellstoffen in Gegenwart von Füllstoffen.....</i>	84
8	STABILITÄT DER ADSORPTION VON STÖRSTOFFEN	88
8.1	MESSMETHODE	88
8.2	ABLAGERUNGEN NACH VERSCHIEDENEN SCHERBELASTUNGEN DER STÖRSTOFFBELASTETEN ZELLSTOFFE	89
8.3	BESTIMMUNG DER STÖRSTOFFHAFTUNG MIT HILFE DER PE – TITRATION.....	90
8.4	ZETA–POTENZIAL	93
9	UNTERSUCHUNG VON DESINTEGRIERTEN KLEBSTOFFFILMEN⁷	94
9.1	MESSUNGEN IN SUSPENSION	95
9.2	MESSUNGEN IM FILTRAT	96
9.3	ABHÄNGIGKEIT DER ADSORPTION AM SIEB VON DER EINSATZMENGE KLEBSTOFF	97
10	UNTERSUCHUNG VON REALEN KREISLAUFWÄSSERN AUS DER PAPIERPRODUKTION.....	98
10.1	MESSUNGEN MIT ZWISCHENTROCKNUNG.....	99
10.2	TEST VON TALKUM ALS STÖRSTOFFFÄNGER IN REALWÄSSERN	106

11	PAPIERTECHNOLOGISCHE EIGENSCHAFTEN KATIONISierter ZELLSTOFFE.	107
11.1	MAHLBARKEIT DER DERIVATISIERTEN ZELLSTOFFE.....	107
11.1.1	<i>Einfluss der Derivatisierung auf die Rohdichte von Laborblättern</i>	<i>112</i>
11.2	MECHANISCHE EIGENSCHAFTEN	113
11.2.1	<i>Kationische Eukalyptuszellstoffe.....</i>	<i>114</i>
11.3	OPTISCHE EIGENSCHAFTEN	116
11.3.1	<i>Weißgrad und Opazität</i>	<i>116</i>
11.4	UNTERSUCHUNGEN ZUR VERFÄRBUNG DER NACH DER CERIONENMETHODE GEPFROPFTEN BUCHENSULFITZELLSTOFFE.....	118
11.4.1	<i>Einfluss der Initiatormenge.....</i>	<i>118</i>
11.4.2	<i>Einfluss des Initiator-Anions.....</i>	<i>119</i>
11.4.3	<i>Einfluss des Ligningehaltes.....</i>	<i>120</i>
11.4.4	<i>Umsetzung von Cerammoniumnitrat mit Lignin-Modellsubstanzen und Identifizierung der der Verfärbung zugrunde liegenden Reaktion</i>	<i>121</i>
11.4.5	<i>Weißgrad der derivatisierten Eukalyptuszellstoffe.....</i>	<i>123</i>
12	REAKTION DER KATIONISCHEN ZELLSTOFFE MIT HANDELSÜBLICHEN PAPIERHILFSMITTELN	129
12.1	TROCKEN- UND NASSREIBLÄNGEN VON LABORBLÄTTERN DER MIT GLYCIDYLTRIMETHYLAMMONIUMCHLORID KATIONISIERTEN FICHTENSULFITZELLSTOFFE NACH BEHANDLUNG MIT NASSFESTMITTELN	129
12.2	TROCKEN- UND NASSREIBLÄNGEN VON LABORBLÄTTERN DER MIT GLYCIDYLDIMETHYLDODECYLAMMONIUMCHLORID KATIONISIERTEN FICHTENSULFITZELLSTOFFE NACH BEHANDLUNG MIT NASSFESTMITTELN	130
12.3	TROCKEN- UND NASSREIBLÄNGEN VON LABORBLÄTTERN DER KATIONISCH GEPFROPFTEN FICHTENSULFITZELLSTOFFE NACH BEHANDLUNG MIT NASSFESTMITTELN.....	131
13	ALTERNATIVE ANSÄTZE ZUR STÖRSTOFFBEKÄMPFUNG.....	132
13.1	VARIATION DER SIEBMATERIALIEN.....	132
13.2	DISPERGIERMITTEL	134
14	EXPERIMENTELLER TEIL.....	137
14.1	HERSTELLUNG DER KATIONISCHEN ZELLSTOFFE	137
14.1.1	<i>Direktkationisierung</i>	<i>137</i>
14.1.2	<i>Pfropfcopolymerisation nach der Cerionenmethode</i>	<i>137</i>
14.1.3	<i>Herstellung der Klebstofffilme</i>	<i>138</i>
14.2	ANALYTISCHE UNTERSUCHUNGEN DER KATIONISCHEN ZELLSTOFFE	138
14.2.1	<i>Stickstoffbestimmung nach Kjeldahl</i>	<i>138</i>
14.2.2	<i>Kolorimetrische Bestimmung der kationischen Ladung'</i>	<i>139</i>
14.2.3	<i>Kolorimetrische Bestimmung der anionischen Ladungen.....</i>	<i>141</i>
14.2.4	<i>Bestimmung der kationischen Oberflächenladung über Polyelektrolyt-titration.....</i>	<i>141</i>

14.2.5	<i>Bestimmung des Zeta-Potenzials</i>	143
14.3	BESTIMMUNG DER ABLAGERUNGSNEIGUNG VON MODELLSTÖRSTOFFEN MIT DEM ANALYSATOR MIT ROTIERENDEM SIEB (ARS)	144
14.4	MAHLUNG DER ZELLSTOFFE UND HERSTELLUNG DER LABORBLÄTTER	146
14.5	MESSUNG DER PAPIERTECHNOLOGISCHEN EIGENSCHAFTEN	148
14.5.1	<i>Messung der Rohdichte</i>	148
14.5.2	<i>Messung der mechanischen Eigenschaften</i>	148
14.5.3	<i>Messung der optischen Eigenschaften</i>	148
14.5.4	<i>Messung der Kappa-Zahl</i>	148
15	ZUSAMMENFASSUNG DER ERGEBNISSE	149
16	LITERATURVERZEICHNIS	153

Übersicht über die verwendeten Abkürzungen und Handelsnamen

AA:	Acrylamid
AHG:	Anhydroglucoseeinheit
ARS:	Analysator mit Rotierendem Sieb
Busi:	Buchensulfitzellstoff
DABCO:	1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octan
DIP:	Deinked Pulp – wiederaufbereitetes Altpapier
E/VA:	Ethylen-Polyvinylacetat
Fisi:	Fichtensulfitzellstoff
GCC:	gemahlenes Calciumcarbonat
GMAC:	Glycidyltrimethylammoniumchlorid
HW:	Handelsware
jato:	Jahrestonnen
Kisa:	Kiefernulfatzellstoff
KPVS:	Kaliumpolyvinylsulfat
lutro:	lufttrocken
MeOr:	Methylorange
otro:	ofentrocken
p.A.:	analysenrein
PAcr:	Polyacrylat
PCC:	präzipitiertes Calciumcarbonat
P-DADMAC:	Poly-Diallyl-dimethyl-ammoniumchlorid
PE:	Polyester
PET:	Polyelektrolyttitration
PM:	Papiermaschine
PMS:	Papiermaschinensieb
Quab 151:	Glycidyltrimethylammoniumchlorid (Handelsname Degussa)
Quab 342:	Glycidyl dimethyldodecylammoniumchlorid (Degussa)
Quab 426:	Glycidyl dimethylstearyl ammoniumchlorid (Degussa)
SB:	Styrol/Butadien
TMAEMA:	[2-(Methacryloyloxy)ethyl]trimethylammoniumchlorid

Danksagung:

Das Forschungsvorhaben AiF Nr. 11421N wurde vom Bundesministerium für Wirtschaft und Technik über die AiF gefördert.

Das Forschungsprojekt „Vergleichende Methoden zur Bestimmung von Mikrostickies“ wurde von INFOR gefördert.

Folgenden Firmen bzw. deren Repräsentanten, die diese Arbeit in unterschiedlicher Weise unterstützt haben, sei an dieser Stelle (in alphabetischer Reihenfolge) gedankt:

Cellcat GmbH

Klebstoffwerke Collodin Dr. Schultz & Nauth GmbH (ehem. EPC)

Clariant

Degussa-Hüls AG

Herma GmbH & Co. KG

Papiertechnische Stiftung (PTS Heidenau)

Svenska Cellulosa Aktiebolaget (SCA Mannheim)

Stockhausen GmbH & Co. KG

Stora Enso

Technocell Dekor

Villforth Siebtechnik GmbH

1 Einleitung und Zielsetzung^{1,2,3,4}

In Form von Zellstoff isolierte Cellulose ist einer der ältesten polymeren Rohstoffe der chemischen Industrie und sie ist auch heute noch der wichtigste industriell genutzte nachwachsende Rohstoff. Weltweit entfällt der größte Teil der Zellstoffverarbeitung auf die Herstellung von Papier. Für diesen Einsatzzweck sind Zellstofffasern aufgrund ihrer ausgezeichneten mechanischen Eigenschaften und ihres Vermögens, Wasserstoffbrückenbindungen auszubilden, nahezu ideal. Weniger günstig ist ihre negative Oberflächenladung, die die Bindung negativ geladener Füllstoffe erschwert. In mancher Hinsicht wäre auch eine etwas geringere Hydrophilie der Faseroberfläche wünschenswert.

Zur Gewinnung des Zellstoffs aus Pflanzenstützgeweben, vor allem aus Holz, wird das durch Lignin und Hemicellulosen (Polyosen) zusammengehaltene Fasergefüge durch einen chemischen Aufschluss weitgehend aufgelöst. Das verbleibende Lignin wird in einer oder mehreren Bleichstufen mittels spezifisch wirkender Chemikalien zum größten Teil herausgelöst, da es dem Zellstoff eine unerwünschte dunkle Färbung verleiht. Bei geeigneter Führung der Bleiche kann das Lignin weitgehend entfärbt werden und im Zellstoff verbleiben.

Die großtechnische Papierherstellung erfolgt auf Papiermaschinen, die zu den größten Industriemaschinen überhaupt gehören. Die Schemazeichnung einer solchen Maschine ist in Abb. 1 dargestellt.

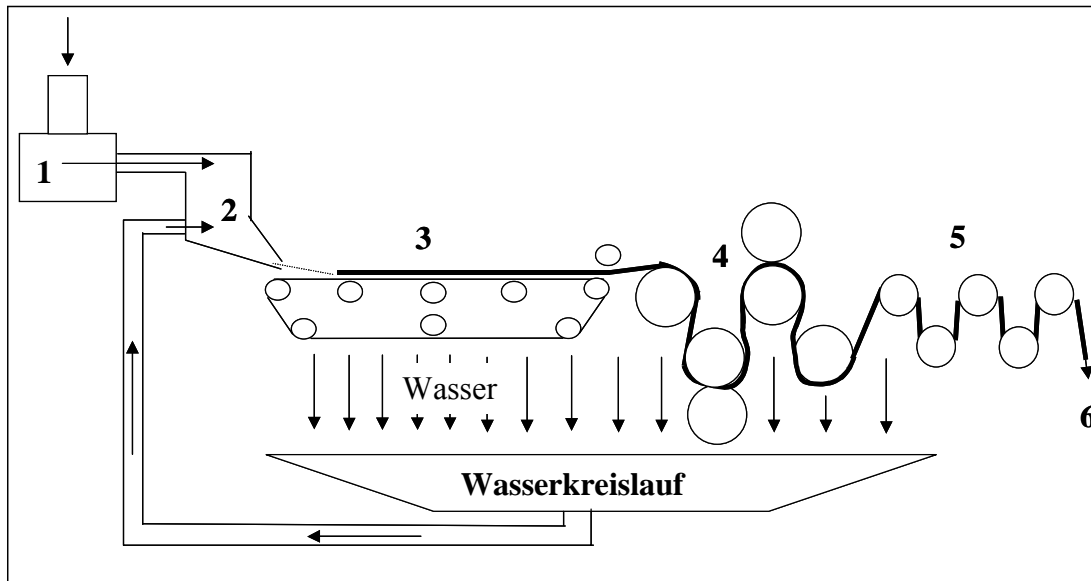


Abb. 1: Schematische Darstellung einer Papiermaschine

In der Stoffaufbereitung (1) findet die Behandlung und Veränderung von Fasern sowie das Mischen von Faserstoffen und Zusätzen statt. Der Stoffauflauf (2) hat die Aufgabe, den Stoff nach der Stoffaufbereitung dem Sieb in einer vorgegebenen Menge zuzuführen. Im Stoffauflauf wird der Faserbrei, der in den meisten Fällen noch verschiedenste chemische Additive enthält, (mit bis zu 99 Prozent Wasser) gleichmäßig auf ein feines Endlossieb (3) aufgebracht, das sich ständig fortbewegt und teilweise auch seitlich geschüttelt wird. Hier verfilzen die Fasern zu einer einheitlichen, noch nassen Papierbahn („Blattbildung“). In dieser Siebpartie läuft, gefördert durch Saug Elemente, überschüssiges Wasser durch das Sieb ab. Am Ende liegt der Wassergehalt noch bei etwa 80 Prozent. Durch Kapillar- und van-der-Waals-Kräfte lagern sich dabei die verbleibenden Fasern zu dem Papiervlies zusammen. Die Bahn ist dann bereits fest genug, dass sie vom Sieb abgenommen und mit Hilfe von Filzbändern in die anschließenden Nasspressen (4) geleitet werden kann. Nach dieser weiteren Entwässerung, die den Wassergehalt auf gut 50 Prozent reduziert, beginnt der längste Teil der Papiermaschine, die Trockenpartie (5). Nach der mechanischen Entfernung des Wassers aus der Papierbahn in der Pressenpartie erfolgt in der Trockenpartie eine weitere Entfernung von Wasser durch Wärmeeinwirkung. Auf bis zu 100 dampfbeheizten Trockenzylindern wird der Papierbahn der Rest der Feuchtigkeit entzogen. Bei der Trocknung der gequollenen Fasern bilden sich an den Faserkreuzungspunkten interfibrilläre Wasserstoffbrücken aus, die maßgeblich für die

mechanischen Festigkeiten des trockenen Papiers verantwortlich sind. Der Trocknung können sich bis zum Aufrollen der Bahn auf einen Tambour noch verschiedene, nicht obligatorische, Arbeitsgänge anschließen (6). So kann ein Streichwerk eingeschaltet sein, in dem auf die Papierbahn auf halbem Wege zur endgültigen Trocknung eine Oberflächenschicht (Strich) aufgebracht wird.⁵

Trotz moderner elektronischer Medien nimmt der Papierverbrauch weltweit noch zu und es wird eine weitere Steigerung prognostiziert, wie in Abb. 2 zu erkennen ist.

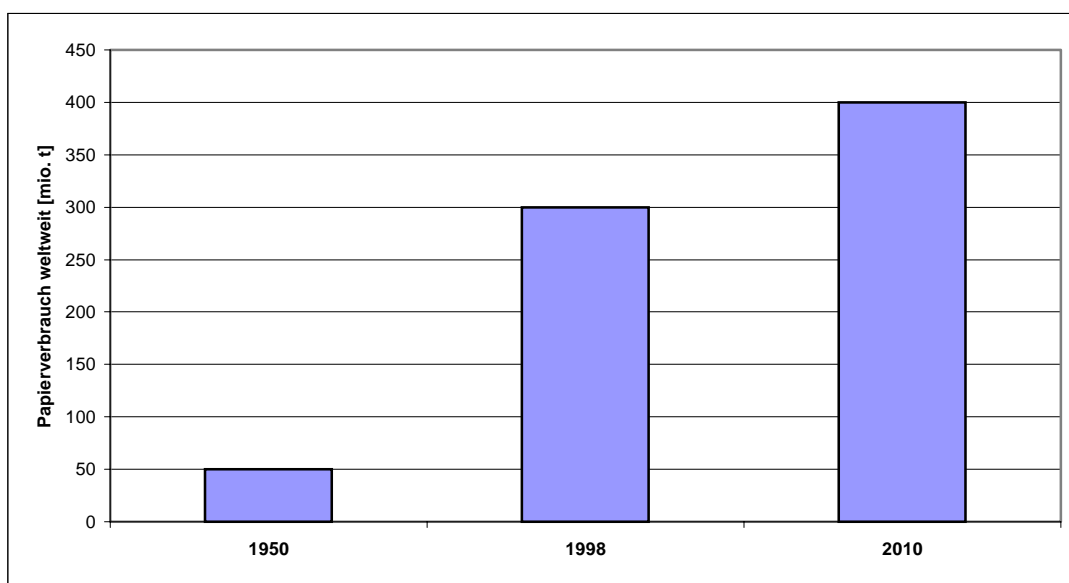


Abb. 2: Bestehender und prognostizierter weltweiter Papierverbrauch⁷

Dabei verschieben sich durch den Trend zur Herstellung von Papieren mit immer niedrigeren Flächengewichten die Mengenanteile der eingesetzten Komponenten. Weiterhin werden auch immer weniger Fasern und immer mehr billigere Füllstoffe eingesetzt, wodurch auch mehr chemische Additive benötigt werden. Da das Retentionsvermögen des dünneren Faservlieses abnimmt, gelangen überproportional mehr Füll- und Hilfsstoffe in den Wasserkreislauf der Papiermaschine. Durch den dadurch steigenden Anteil an synthetischen Hilfsmitteln steigt auch die Menge an unkontrolliert gebildeten, sich ablagernden Polyelektrolytkomplexen.

Es wird aus ökologischen Gründen angestrebt, den spezifisch hohen Frischwasserverbrauch bei der Papierherstellung ständig zu senken. Als Anfang der siebziger Jahre in Deutschland und anderen europäischen Ländern neue

Wasserhaushalts- und Abwasserabgabengesetze angekündigt wurden, waren die meisten Papierfabriken gezwungen, weniger Frischwasser und dafür mehr gereinigtes Abwasser zu verwenden.⁶ Durch Einengung der Wasserkreisläufe konnte der spezifische Wasserverbrauch von teilweise über 100 l Wasser/kg Papier auf unter 20 l/kg reduziert werden. Durch diese zunehmende Einengung der Wasserkreisläufe in den Papierfabriken reichern sich trotz aufwendiger Zwischenreinigung wasserlösliche und kolloidal gelöste Stoffe, insbesondere organischer Natur, im Fabrikationswasser an, welche durch den Einsatz von Roh- und Hilfsstoffen in den Kreislauf gelangen.

Hinzu kommt, dass weltweit aus Gründen des Umweltschutzes mehr und mehr dazu übergegangen wird, neben Frischfasern auch Altpapiermaterial und Pappen wieder einzusetzen. Inzwischen ist ein hoher Anteil an recycelten Fasern auch werbestrategisch auszunutzen. Altpapier ist in Deutschland mit ca. 9 Mio. gesammelten Jahrestonnen der wichtigste Rohstoff für die Herstellung von Papier. Weltweit wird mit einem Anstieg der Wiederverwertung von Altpapier gerechnet⁷, wie in Abb. 3 dargestellt ist.

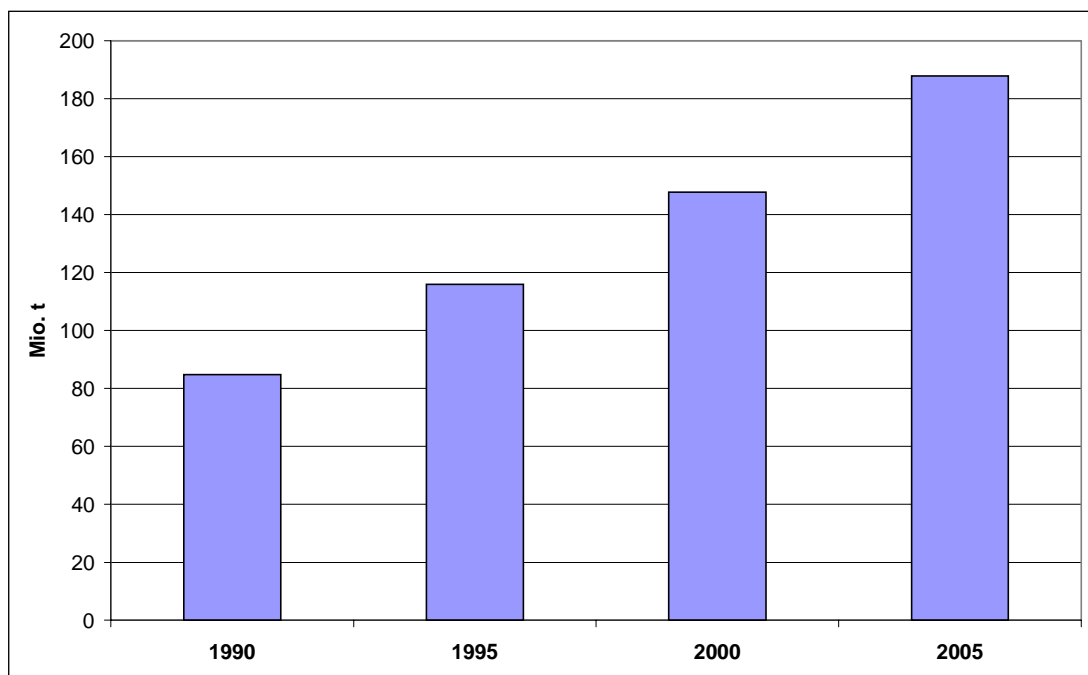


Abb. 3: Weltweite bestehende und prognostizierte Wiederverwertung von Altpapier⁷

Bei der Altpapieraufbereitung, vor allem beim Deinken, dem Entfernen der Druckfarbe, werden zahlreiche Komponenten echt oder kolloidal gelöst bzw. fein dispergiert und tragen somit auch zu einer (überwiegend anionischen) Störstofffracht bei, die sich bei

der Papierherstellung an den verschiedensten Stellen negativ auswirkt. So können solche Störstoffe zur Bildung von Ablagerungen an den Komponenten der Papiermaschine führen, die für Abrisse und schlechtere Papierqualitäten verantwortlich sind. Zudem binden die Störstoffe wertvolle kationische Papierhilfsmittel. Besonders kritisch sind Störstoffe, die ein klebendes Potenzial besitzen und damit die Bildung von Ablagerungen fördern. Solche Substanzen werden als „Stickies“ bezeichnet.

Definitionsgemäß werden diese Stickies nach der Möglichkeit ihrer mechanischen Abtrennung in „Makrostickies“ und „Mikrostickies“ unterteilt. Als Makrostickies bezeichnet man Störstoffe, die durch ein mechanisches Sortieraggregat mit einer Schlitzweite von 100 µm abgetrennt werden können. Diese Art von Störstoffen ist technologisch relativ gut beherrschbar. Den klebrigen Verunreinigungen, die diese Schlitzplatten passieren können, gilt daher erhöhte Aufmerksamkeit.

Eine weitere Art der mechanischen Reinigung von Kreislaufwässern sind Flotationsverfahren, bei denen sich die Störstoffe an der Grenzfläche zu fein verteilten Luftblasen anlagern, um so aus dem System entfernt zu werden. Auch wenn moderne Mikroflotationsanlagen Fortschritte in der Bekämpfung auch von Mikrostickies erkennen lassen, stellen diese nach wie vor ein noch nicht zur Zufriedenheit beherrschbares Problem dar.

Zur chemischen Bekämpfung dieser Störstoffe werden vor allem kationische Fixiermittel und anorganische Adsorptionsmittel eingesetzt. Fixiermittel haben die Aufgabe, die Störstoffe zu flocken und gleichzeitig auf den Fasern zu fixieren. Mit diesen werden die Störsubstanzen dann aus dem System ausgetragen. Die Wirkungsweise eines solchen Fixiermittels ist in Kapitel 2.2.1, Abb. 4, schematisch dargestellt. Um die verschiedenen Typen von Stoffen an einem Träger zu fixieren, genügen jedoch nicht einfach kationische Polymere, für die optimale Wirkung ist ein bestimmtes Ladungs- und Polaritätsmuster erforderlich.

Ziel dieser Arbeit war die Entwicklung von effektiven Störstoffadsorbern auf der Basis von Zellstoff zur Störstofffixierung und/oder –ausschleusung. Damit sollten insbesondere die nicht mechanisch entfernbaren Störstoffe mit klebendem Potenzial („Mikrostickies“) erfasst werden. Die Arbeit umfasst die Synthese von an der Oberfläche kationisierten und teilhydrophobierten Zellstoffen mittels Additions- und

Polymerisationsreaktionen. Die Konzentration der kationischen und hydrophoben Gruppen an der Partikeloberfläche wurde variiert und das Potenzial dieser Stoffe zur Fixierung und Ausschleusung von Störstoffen evaluiert. Die Reaktionsparameter zur Synthese der erfolgversprechendsten Systeme wurden optimiert.

Weiterhin sollten aufgrund der vorliegenden Arbeit grundsätzliche mechanistische Erkenntnisse zum Ablagerungsverhalten von Störstoffen gewonnen werden, damit man auf vorhandene Verunreinigungen eines Systems gezielt reagieren und die Störstofffängersysteme auf diese Systeme „maßschneidern“ kann.

2 Theoretischer Teil

2.1 *Art und Herkunft klebender Verunreinigungen*^{8,9,10,11,12,13,14}

Störstoffe, die durch Primärfasern von Holz- und Zellstoffen eingetragen werden, bestehen hauptsächlich aus Lignanen, Harzen und Kohlenhydraten. Über das Altpapier und die polymeren chemischen Additive werden neben den erwähnten Stoffgruppen zusätzliche Störstoffe eingetragen. Als besonders problematisch sind hierbei Bindemittel, Dispergiermittel und Klebstoffe zu nennen. Darüber hinaus werden mit dem Frischwasser Huminsäuren und oberflächenaktive Stoffe in das System eingetragen.

Besonders problematisch für die Papierproduktion sind die klebenden Verunreinigungen (hydrophobe/lipophile Stoffe).¹⁵ Eingetragen mit Rohstoffen und Altpapier können derartige Stoffkomponenten infolge ihres adhäsiven Charakters zu Ablagerungen bevorzugt an Sieben, Filzen, Walzen und anderen bewegten Teilen führen¹⁶, da sie die Tendenz zeigen, sich aufgrund ihres hydrophoben Charakters aus dem wässrigen Medium abzuscheiden.¹⁷ Im weiteren Sinne sind Störstoffe nicht nur anionisch geladene, meist oligo- oder polymere Substanzen, sondern auch Kolloide, Hydrogele und ambiphile Stoffe. Ihre Fähigkeit zur unkontrollierten Bildung von Polyelektrolytkomplexen mit kationischen Hilfsmitteln, wie Retentionshilfsmitteln, Trocken-, Nassfest- oder Leimungsmitteln, führt nicht nur zur Beeinträchtigung der Wirkung dieser Additive bis hin zur völligen Wirkungslosigkeit, sondern auch zur Bildung von Ablagerungen im Papiermaschinenkreislauf, zu Formations- und

Entwässerungsstörungen sowie Lochbildung im Papier. Bahnabrisse in der Papier-, aber auch in der Druckmaschine sind häufig auf diese Störstoffproblematik zurückzuführen.

Die Aufgabe von Klebstoffen im Bereich der Papierverarbeitung besteht darin, Fügeile stoffschlüssig zu verbinden. Typische Anwendungen im Bereich der Papierverarbeitung sind das Verkleben von Zeitschriftenseiten zu festen Rücken, das Einkleben von Warenproben, das Aufbringen von Etiketten, Briefumschlagverschlüsse uvm. Der enge Kontakt der Klebstoffmoleküle zur Paperoberfläche wird durch Benetzungs- und Diffusionsvorgänge erreicht. Gute Adhäsionseigenschaften weisen daher vor allem flüssige Klebstoffe und Dispersionen auf. Gerade in letzter Zeit hat der vermehrte Einsatz neuer, redispergierbarer Klebstoffe zu weiteren Sticky-Problemen geführt. Um Ablagerungen zu bilden, müssen die Teilchen sowohl eine hohe Aggregations- als auch eine starke Adsorptionsneigung an Materialien der Papiermaschine zeigen. Die treibende Kraft für Aggregation, Adsorption und die Bildung von Ablagerungen liegt in der Tendenz, die freie Grenzflächenenergie zu verringern. Frische, also nicht redispergierte, Dispersionskleber neigen zur Adsorption. Redispergierte Klebstoffreste neigen eher zur Aggregation.

Im Zusammenhang mit dem Papierrecycling werden Klebstoffsysteme häufig in Schmelzklebstoffe, Haftklebstoffe und Klebstoffe auf wässriger Basis eingeteilt (andere Möglichkeiten sind Unterteilungen z.B. nach Abbindeverhalten oder Lösemittelhaltigkeit).

Zu den wässrigen Systemen werden Klebstoffe auf Basis kolloidal gelöster Polymere, wie z.B. Cellulose oder Stärke, sowie die wässrigen Kunstharzdispersionen gerechnet. Schmelzklebstoffe sind reine Feststoffsysteme, die für die Applikation aufgeschmolzen werden und deren Abbinden durch das Erkalten der Schmelze erfolgt. Als Haftklebstoffe werden Stoffe bezeichnet, die bereits bei Raumtemperatur klebrig sind und die z.B. auf Selbstklebeetiketten und Klebebändern verwendet werden.⁷

Eine Klassifizierung der klebenden Verunreinigungen kann erfolgen nach¹⁸:

- Größe: „Makrostickies“ können durch einen Sortierer mit 100 µm Schlitzweite abgetrennt werden, „Mikrostickies“ sind dafür zu klein. Mikrostickies liegen

entweder feindispers (Teilchengröße 100nm bis 0,1 mm), kolloidal oder gelöst vor.

- **Herkunft:** „Primäre Stickies“ sind von vorneherein in der Papiermasse vorhanden, „Sekundäre Stickies“ werden erst bei der Stoffaufbereitung oder der Papierherstellung durch Wechselwirkung mit vorhandenen Papierhilfsmitteln oder durch die vorherrschenden Bedingungen gebildet.
- **Klebrigkeit:** „Potentielle Stickies“ sind für sich allein nicht klebrig, können aber zusammen mit anderen Verbindungen oder unter bestimmten Verarbeitungsbedingungen klebende Verunreinigungen bilden.

Mittelgroße, schwach hydrophile Partikel sind wenig solvatisiert und neigen im Allgemeinen zum Assoziieren, Ausfallen und Ablagern.^{19,20,21}

2.2 Modellvorstellung zur Störstoffentfernung und zur Adsorption

2.2.1 Störstoffbekämpfung - Stand der Technik^{22,23}

Zur Störstoffbekämpfung werden großtechnisch vor allem kationische Fixiermittel und anorganische Adsorptionsmittel eingesetzt.

Fixiermittel haben die Aufgabe, die im Wasserkreislauf enthaltenen Störstoffe zu flocken und gleichzeitig auf der Faser zu fixieren. Die Wirkungsweise von Fixiermitteln ist in Abb. 4 stark vereinfacht und schematisch dargestellt.

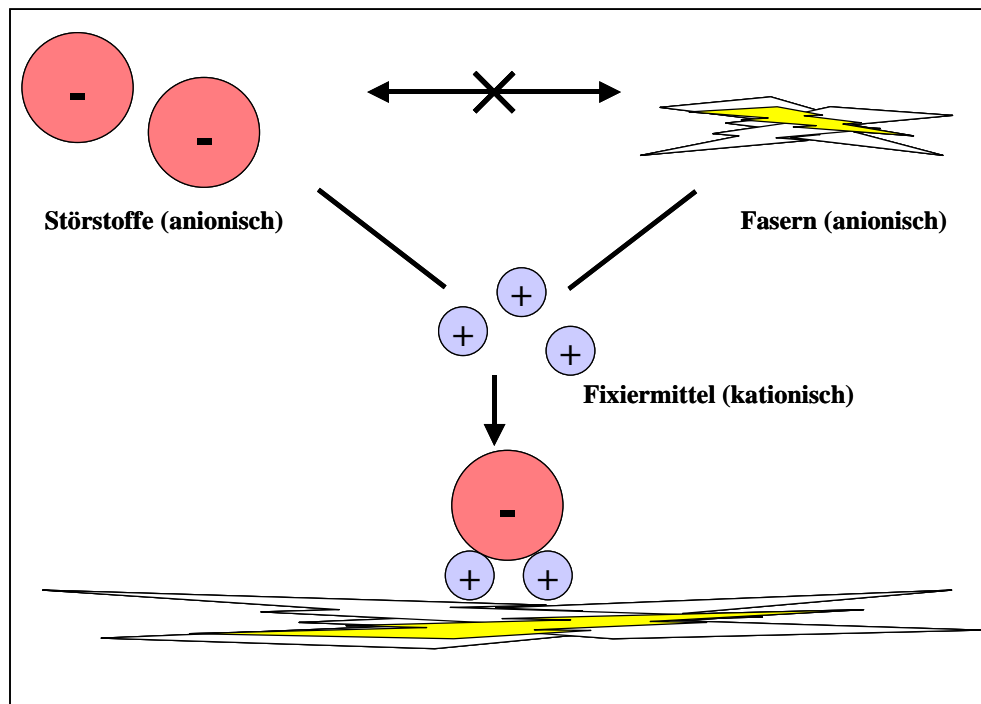


Abb. 4: Vereinfachtes Schema zur Wirkungsweise von Fixiermitteln

Insbesondere kationische Mineralstoffe, wie z.B. Polyaluminiumchloride, werden mit mehr oder weniger großem Erfolg eingesetzt.

Kationische Polymere erfüllen denselben Zweck wie kationische anorganische Additive und kamen in den vergangenen zehn Jahren immer mehr zum Einsatz. Die besten Effekte konnten mit niedermolekularen kationischen Polyelektrolyten, insbesondere Poly-DADMAC, erzielt werden. Ihre Dosierung sollte möglichst früh im Papierherstellungsprozess erfolgen, um den in der Suspension vorliegenden Störstoffen ausreichend Zeit zu geben, an der Faser zu adsorbieren. Erst dann können die weiteren Additive zudosiert werden. Deren Wirkung kann allerdings dennoch eingeschränkt sein, da die auf der Faser fixierten Störstoff-Polymer-Komplexe das Aufziehverhalten weiterer Additive negativ beeinflussen können.

Unter den anorganischen Adsorptionsmitteln haben sich Talkum und Bentonit in der Praxis als wirkungsvoll erwiesen. Diese Stoffe wirken insbesondere bei Anwesenheit von schwach dispergierten, klebenden Teilchen, deren Aggregationsneigung durch Absättigung der Oberfläche mit mikrodispersen, schwach hydrophoben anorganischen Teilchen unterbunden wird. Talkum adsorbiert aufgrund seines unpolaren, hydrophoben Charakters vor allem hydrophobe Stoffe, wie Harze, Wachse etc., an seiner Oberfläche.

Die spezifische Oberfläche der üblichen technischen Produkte ist allerdings mit 12 bis 16 m²/g relativ klein. Die Talkumplättchen weisen an der Oberfläche eine negative, an den Kanten der Plättchen jedoch eine positive Ladung auf. Durch diese Eigenschaft ist Talkum in vielen Realsystemen ein wirksamer Störstoffbekämpfer. Sauer und alkalisch aktivierte Bentonite wirken aufgrund ihrer hohen spezifischen Oberfläche von ca. 300 bis 800 m²/g als Adsorbens. Diese hohe spezifische Oberfläche wird speziell bei den alkalisch aktivierten Bentoniten erst nach einer Quelldauer von ca. 1 h erreicht. Außerdem wirken sie als Ionenaustauscher, d.h. sie binden harzflockende Kationen. Bedingung für die Anwendbarkeit mineralischer Adsorbentien ist, dass ihre sonstigen physikalischen Eigenschaften einem Einsatz im Papier nicht im Wege stehen (z.B. können keine gefärbten Produkte verwendet werden).

Zur Adsorption von Störstoffen sollten Produkte eingesetzt werden, die sich hinsichtlich ihrer sonstigen Eigenschaften, z.B. ihrer Korngrößenverteilung, wie übliche Papierkomponenten (Füllstoffe bzw. Pigmente oder Fasern) verhalten. In vielen Fällen lässt sich der Einfluss der Störstoffe durch einen erhöhten Einsatz an Additiven (\Rightarrow höhere Additivkosten) kompensieren. Die hierfür nötigen Zusatzmengen können aber durchaus um ein Vielfaches höher liegen als in einem System geringerer Störstoffkonzentration. Auch sind in der Praxis Fälle bekannt geworden, in denen durch erhöhten Additiveinsatz der Störstoffeinfluss nicht vollständig kompensierbar war.

Gegen schwach oder nicht ionische Störstoffe und Hydrokolloide gibt es noch keine bewährten Mittel. Hier bieten sich besonders Polysaccharide aufgrund ihrer besonderen Affinität zu den polaren Gruppen der Hydrokolloide an.

2.3 Kationisierte Zellstoffe als Mittel zur Störstoffbekämpfung

Die Kationisierung von Polysacchariden wird bis jetzt praktisch nur an Stärke großtechnisch durchgeführt. Dagegen gibt es keine vergleichbare kationische Cellulose am Markt. Dies liegt unter anderem auch daran, dass Cellulose nach herkömmlichen Methoden wesentlich schlechter zu derivatisieren ist als Stärke. Die polymeranalogen Reaktionen an fester Cellulose werden vor allem durch die Fasermorphologie negativ beeinflusst.

Die Zellstofffaser ist ein System mit hoher innerer Oberfläche, deren Zugänglichkeit durch Anzahl und Größe ihrer Hohlräume bestimmt wird. Für eine chemische Reaktion spielen der sterische Anspruch der Reagenzien sowie das Quellvermögen des Reaktionsmediums eine entscheidende Rolle. Die Cellulose beinhaltet kristalline und amorphe Bereiche. Letztere sind für chemische Umsetzungen besser geeignet, da die ersteren aufgrund starker Bindungen und dichter Packung für Reagenzien im Allgemeinen schwerer zugänglich sind.

Aus der Patentliteratur sind einige Arbeiten bekannt, die die Kationisierung von Cellulosen meist im organischen Milieu zum Inhalt haben. Diese sind für eine technische Nutzung bei der Papierherstellung nicht interessant.^{24,25,26}

Ziel der vorliegenden Arbeit war die Entwicklung von modifizierten Zellstoffen zur Entfernung von Störstoffen aus Papierfabrikationswässern bzw. zur Fixierung im Papier. Der Gedanke, Zellstofffasern dazu zu nutzen, Störstoffe im Papier zu fixieren, lag nahe, da modifizierte Fasern den längstmöglichen Kontakt und daher gute Adsorptionsmöglichkeiten mit den im System vorhandenen Störstoffen haben.²⁷ Weiterhin wird keine weitere systemfremde Komponente eingeführt. Eine komplette Umstellung auf kationischen Zellstoff kann nicht das Ziel sein, da dies zum einen wirtschaftlich nicht rentabel wäre, es zum anderen eine völlige Umstellung der bisherigen kationischen Additive mit sich führen würde.

Die Fixierung der Störstoffe belässt diese im Papier und trägt sie mit diesem aus. Das so belastete Papier hat immer noch ein bestimmtes klebendes Potenzial, das aber in der Regel beherrschbar sein sollte. Durch die Fixierung wird lediglich vermieden, dass sich die Störstoffe im Kreislaufwasser anreichern, was die Gefahr der Bildung von schädlichen Ablagerungen erheblich verschärft.

Kationische Zellstoffe könnten auch als Adsorber oder als Filtermaterial zur Reinigung der Fabrikationswässer eingesetzt werden, da diese auf Polysacchariden basierenden Stoffe eine besonders starke Wechselwirkung mit ungeladenen schwach polaren Verbindungen erwarten lassen.

Eine geringe Beimengung kationischer Fasern zum Papierstoff sollte die Störstoffe binden und gleichzeitig die Akzeptanz der gesamten Zellstoffmasse für kationische

Additive nicht beeinträchtigen, so dass der anionische Hauptteil des Zellstoffs empfänglich für die kationischen Papierhilfsmittel bleibt und somit für die mechanischen und optischen Eigenschaften des Blattes verantwortlich ist.

Die Direktkationisierung erfolgte, wie in Kapitel 3 beschrieben, durch Glycidyltrimethylammoniumchlorid, das mit den Hydroxylgruppen der Cellulose reagiert. Die Pfropfung, eine Polymerisationsreaktion, erfolgte mit TMAEMA [2-(Methacryloyloxy)ethyl]-trimethyl-ammoniumchlorid mit Acrylamid als Comonomer und mit Cer(IV)ammoniumnitrat als Initiator. Ein Teil der direkt kationisierten Zellstoffe verfügte auch über hydrophobe Funktionen in Form von einem aliphatischen Rest an den quaternären Ammoniumgruppen.

2.3.1 Grundlagen der Adsorption^{28,29}

Die Entstehung von Ablagerungen im Stoff-Aufbereitungssystem sowie an der Papiermaschine in einer Papierfabrik sind auf Adsorptionsvorgänge zurückzuführen. Diese führen zu einer Anreicherung von Stoffen an den Grenzflächen fester Körper.³⁰

Für die Haftung von Molekülen an Oberflächen gibt es prinzipiell zwei Möglichkeiten.^{31,32,33}

Die *Physisorption* beruht auf van der Waals- Wechselwirkungen (d.h. Dispersions- oder Dipol-Wechselwirkungen) zwischen Adsorbat und Substrat. Die Ausbildung von Poly Layern kann durch die schrittweise Wechselwirkung jeweils zweier Lagen erfolgen und stellt die Grundlage für die modellhafte Beschreibung mittels der BET- Isotherme dar. Diese kann zur Bestimmung spezifischer Oberflächen von Adsorbentien genutzt werden.

Die freiwerdende Energie bei der Physisorption eines Teilchens liegt in der Größenordnung der Kondensationsenthalpie. Sie kann zunächst in Gitterschwingungen übergehen und in Form von Wärme messbar werden. Ein Teilchen kann auf seinem Weg über die Oberfläche seine Energie auch schrittweise abgeben, bis es schließlich haften bleibt; in diesem Fall spricht man von einer Akkomodation.

Die Enthalpie der Physisorption ist über die Temperaturerhöhung einer Probe bekannter Wärmekapazität bestimmbar, typische Werte für niedermolekulare Substanzen liegen bei 20 kJ/mol. Diese Energie reicht nicht zum Aufbrechen von Bindungen aus, daher

bewahrt ein physisorbiertes Molekül seine Identität, auch wenn es in Oberflächennähe leicht deformiert sein kann.

In seiner flachen Potenzialmulde kann ein physisorbiertes Teilchen schwingen und nach einer gewissen Zeit die Oberfläche spontan verlassen. Die Temperaturabhängigkeit der Desorptionsgeschwindigkeit ergibt meistens ein Geschwindigkeitsgesetz erster Ordnung in der allgemeinen Form einer Arrheniusgleichung, wobei die Aktivierungsenergie vergleichbar der Physisorptionsenthalpie ist.

Bei der *Chemisorption* werden die Teilchen über eine chemische, oft kovalente Bindung an die Oberfläche gebunden. Die Teilchen haben die Tendenz Oberflächenplätze einzunehmen, die ihnen die größtmögliche Koordinationszahl gestatten. Verglichen mit der Physisorption liegt die Enthalpie der Chemisorption etwa um den Faktor 10 höher. Die freien Valenzen des Substrats können gegebenenfalls adsorbierte Moleküle sogar aufbrechen. So wird die katalytische Aktivität von Oberflächen erklärlich.

Es ist ein Charakteristikum der Chemisorption, dass diese nach der Bildung einer Monoschicht beendet ist, da dabei die Reaktionsfähigkeit der Festkörperoberfläche eine Sättigung erfährt.

Von Ausnahmen abgesehen verläuft die Chemisorption prinzipiell exotherm. Ein spontaner Prozess verlangt definitionsgemäß ein negatives ΔG . Bei dem Vorgang der Adsorption verringert sich aber die Bewegungsfreiheit des Adsorbats, ΔS wird somit negativ. Damit nach $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ der Prozess überhaupt thermodynamisch möglich werden kann, muss ΔH negativ, der Gesamtprozess also exotherm sein. (Eine Ausnahme bildet z.B. die Adsorption von Wasserstoff auf Glas, welche endotherm ist. Die mit der Thermodynamik vereinbare Begründung hierfür liegt in der Tatsache, dass bei der Adsorption freie Wasserstoffatome entstehen, die sich auf der Oberfläche praktisch frei bewegen können, die Entropieänderung ist in diesem Falle so groß, dass trotz positivem ΔH ein negatives ΔG resultieren kann.)

Die molare Adsorptionsenthalpie hängt wegen der Wechselwirkungen der adsorbierten Teilchen untereinander auch vom Belegungsgrad der Oberfläche ab. Stoßen sich die adsorbierten Teilchen gegenseitig ab, sinkt der Betrag der Adsorptionsenthalpie bei hoher Bedeckung.

Die Geschwindigkeit, mit der eine Oberfläche vom Adsorbat bedeckt wird, hängt davon ab, wie schnell das Substrat die Energie der ankommenden Teilchen abführen kann. Kann sie nicht schnell genug abgeführt werden, wandern die Teilchen so lange über die Oberfläche, bis entweder eine thermische Schwingung sie in den Gas- oder Flüssigkeitsraum zurückstößt oder sie auf eine energetisch günstige Stelle treffen, an welcher Adsorption möglich ist. Der Anteil der Stöße, die zu einer Adsorption des Teilchens führen, nennt man Adsorptionswahrscheinlichkeit s , die definiert ist über:

$$s = \frac{\text{Anzahl adsorbierter Teilchen pro Zeiteinheit}}{\text{Anzahl auftreffender Teilchen pro Zeiteinheit}}$$

Gleichung 1: Definition der Adsorptionswahrscheinlichkeit

Für die Adsorption von Gasen ergibt sich der Nenner aus der kinetischen Gastheorie, der Zähler aus der Geschwindigkeit der Druckveränderung im Gasraum.

Auf Nichtmetalloberflächen ist die Adsorptionswahrscheinlichkeit im Allgemeinen klein.

Unter Desorption versteht man das Abwandern der adsorbierten Moleküle durch Diffusion. Für die Desorption eines Adsorbats ist immer eine Aktivierung erforderlich, da die Teilchen aus einer Potenzialmulde herausgehoben werden müssen.

Giles et al. klassifizierten und interpretierten Adsorptionsisothermen nach ihrer Form.^{34,35} Hierbei bestimmt der Anfangsbereich der Isotherme die Klassenzugehörigkeit, während der Verlauf im Bereich höherer Gleichgewichtskonzentrationen die Isotherme einer bestimmten Untergruppe zuordnet. Die Bedeutung von Plateaus und Änderungen in der Steigung werden damit beschrieben.

Man unterscheidet: **S-Kurven**, die ein Zeichen dafür sind, dass die auf der Oberfläche adsorbierten Moleküle sich umorientieren und auch eine vertikale Orientierung einnehmen können. Das S-förmige Aussehen der Isothermen beruht auf der Anwesenheit von mindestens einem Wendepunkt.

L-Kurven, die normalen Langmuir- Isothermen, die ein Zeichen dafür sind, dass die Moleküle flach auf der Oberfläche adsorbiert sind oder dass vertikal adsorbierte Moleküle in ihrer Anordnung, z.B. durch starke intermolekulare Anziehung, fixiert sind bzw. eine nur geringe Konkurrenz durch das Lösungsmittel erfahren.

H-Kurven (high affinity) werden häufig bei Adsorption ionischer Micellen beobachtet. Bedingt durch die starke Affinität des Adsorptivs zum Adsorbens findet bei geringer Zugabe des zu sorbierenden Agens völlige Adsorption statt.

C-Kurven (constant partition) sind Kurven mit linearem Beginn. Die für das Adsorbat zugängliche Oberfläche steigt mit der Adsorbatmenge kontinuierlich an, wodurch über einen größeren Konzentrationsbereich die Zahl freier Adsorptionsstellen konstant bleibt.

Allgemein gilt: Wenn die adsorbierten Moleküle im Monolayer so angeordnet sind, dass die neue Oberfläche, die sie der Lösung präsentieren, eine geringere Anziehung auf weitere Moleküle ausübt als die Adsorberoberfläche, weist die Isotherme ein langes Plateau auf. Im umgekehrten Falle können weitere Schichten adsorbiert werden und die Adsorptionsisotherme steigt weiter an, ohne ein Plateau zu erreichen (Fälle 2-4 in Abb. 5).

Üblicherweise ist die Steigung einer Adsorptionsisotherme von der Änderung in der Verfügbarkeit an Adsorptionsplätzen bei steigender Adsorption abhängig. Je mehr energetisch günstige Stellen besetzt sind, desto geringer wird die Wahrscheinlichkeit, dass ein auftreffendes Molekül einen geeigneten Platz zum Adsorbieren findet.

Dies ist bei den üblichen L-Kurven und den späteren Stadien der S- und H-Kurven der Fall. Im Anfangsstadium der S-Kurven liegen umgekehrte Bedingungen vor: je mehr Moleküle bereits adsorbiert sind, um so leichter ist es für die im Folgenden auftreffenden Teilchen zu adsorbieren. Dies impliziert eine side-by-side-Anordnung der Moleküle, bei der die Adsorptionskräfte durch benachbarte Moleküle verstärkt werden

(kooperative Adsorption). Bei den C-Kurven bleibt die Verfügbarkeit von Adsorptionsstellen bis zur vollständigen Bedeckung konstant. Einen Überblick über die Einteilung von Adsorptionsisothermen nach Giles et al. liefert Abb. 5.

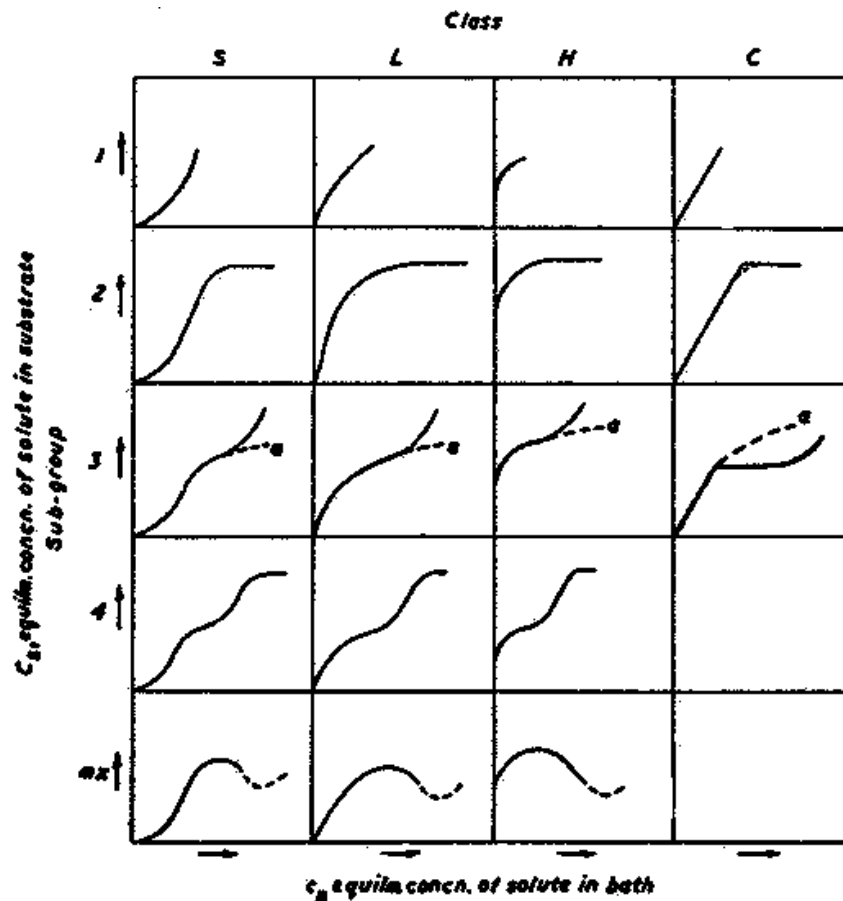


Abb. 5: System der Klassifikation von Isothermen nach Giles et al.

2.3.2 Adsorption von Polymeren²⁴

Polymere haben im Vergleich zu kleineren Molekülen bei der Adsorption eine größere Vielfalt an Anordnungsmöglichkeiten. Bei der Adsorption aus einer Lösung heraus spielen nicht nur die thermische Bewegung und die Wechselwirkungen zwischen Adsorbens und Adsorbat, sondern auch die Wechselwirkung dieser Komponenten mit dem Lösungsmittel eine Rolle. Ist die Grenzflächenspannung Feststoff / Lösungsmittel größer als die Feststoff / reines Polymer, dann wird das Polymer aus der Lösung adsorbiert. Bei der chemischen Fixierung kommt es durch Reaktion reaktiver Gruppen des Makromoleküls mit funktionellen Gruppen an der Feststoffoberfläche zu einem Aufpfropfen der Polymere.

Es kann nachgewiesen werden, dass bei der Adsorption von Polymeren die Filmdicke viel größer ist, als für ein Monolayer berechnet würde. Dies zeigt, dass die Moleküle nicht flach auf der Oberfläche liegen, obwohl auf diese Weise mehr van-der-Waals-Bindungen geknüpft werden könnten. Diese abweichende Anordnung wird durch die Entropie der Molekülknäuel bedingt. Die Konformation der adsorbierten Polymere hängt von der Oberflächenbeladung zum Zeitpunkt der Adsorption ab: Sind wenige Ketten relativ zur Oberfläche auf diese Weise fixiert, können sie sich knäueln („Pilzregime“), ansonsten stören sie einander bei der Ausbildung der geknäuelten Konformation und nehmen eine gestrecktere Form an („Bürstenregime“), wie in Abb. 6 dargestellt.

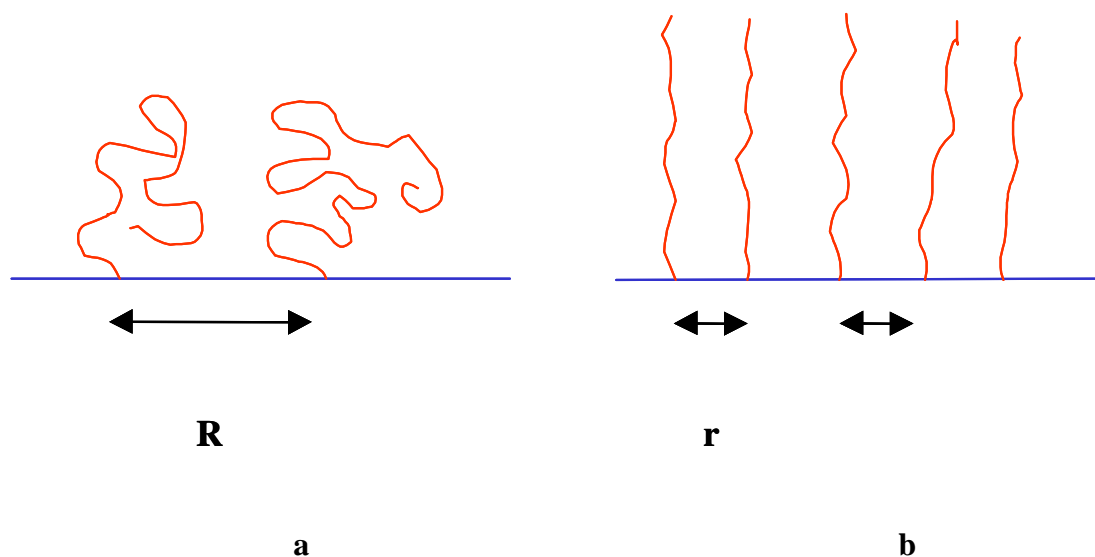


Abb. 6: Konformation von auf einer Oberfläche gepfropften Makromolekülen: a) Pilzregime b) Bürstenregime: $R > r$

Man kann experimentell beobachten, dass bei dem Übergang des Pilzregimes in das Bürstenregime die Dicke des Films zu- und seine Dichte abnimmt, wenn bei gleichem Pfropfgrad ein Wechsel von einem schlechten Lösungsmittel für das Polymere zu einem guten Lösungsmittel erfolgt. Auch die Zahl der Kontaktpunkte zwischen Molekül und Oberfläche nimmt ab, was eine weitere Bestätigung für die Modellvorstellung bedeutet.

In einzelnen Fällen wird beobachtet, dass die Anzahl der aus dem freien fluiden Volumen durch Adsorption verschwindenden Moleküle größer ist, als unter Bildung eines Monolayers an der Oberfläche adsorbieren können, obwohl die Adsorptionsisotherme einer Einschichtadsorption entspricht. Man nimmt in diesem Fall

an, dass die eigentlich adsorbierte Spezies bereits in der Lösung gebildete Polymeraggregate sind, so dass nicht alle Polymermoleküle in direktem Kontakt zur Oberfläche stehen. Quantitative Daten hierzu liegen allerdings kaum vor.

Da sich längerkettige Polymere einerseits durch mehr Möglichkeiten zu Kontakten mit einer Oberfläche (entsprechend einer höheren Adsorptionsenthalpie), andererseits durch eine geringere Lösungsentropie auszeichnen, ist deren gebundene Menge im Gleichgewicht größer als bei kürzerkettigen Polymeren.

Zu Beginn der Adsorption beobachtet man allerdings diffusionsbedingt eine höhere Adsorptionsrate der kürzerkettigen Polymere. Auf dem Weg zur Einstellung des durch die Thermodynamik vorgegebenen Adsorptionsgleichgewichts erfolgt eine teilweise Verdrängung der kürzer- durch längerkettige Moleküle. Stehen kurze und lange chemisch gleichartige Ketten in Konkurrenz zueinander, werden die längeren Ketten im Adsorptionsgleichgewicht bevorzugt. Daher kann ein Teil der bereits adsorbierten kurzen Ketten in sehr langsamen Austauschprozessen durch längere ersetzt werden.

Für die Beschreibung der Kinetik der Polymeradsorption werden drei Stadien beschrieben:

- Andiffusion an die Oberfläche
- Konfigurationsänderung zum Erreichen des Gleichgewichts
- Verdrängung ursprünglich adsorbierter Moleküle und Polymersegmente

Die beiden letztgenannten Teilprozesse können für Polymere mit größeren Molmassen mehrere Stunden andauern.

Der Verdrängungsschritt kann bei einer starken Adsorptionsbindung ausbleiben, es werden dann vorwiegend kürzerkettige Polymermoleküle adsorbiert.

Prinzipiell wird aber ein Ansteigen der Adsorptionsrate mit steigender Molmasse des Moleküls gefunden, da im Allgemeinen bessere Adsorption bei schlechterer Löslichkeit des Polymeren eintritt und die Löslichkeit der längerkettigen Polymere für gewöhnlich schlechter als die der kürzeren ist. Ausnahmsweise wird jedoch auch die umgekehrte

Abhängigkeit beobachtet, wofür spezielle Effekte der Endgruppen verantwortlich sein können.

Den Verlauf der Adsorption kann man z. B. über Viskositätsmessungen in der Lösung verfolgen. Nimmt die Lösungsviskosität ab, ist dies ein Zeichen dafür, dass mehr große Moleküle adsorptiv aus der Lösung entfernt wurden.

Die spezifische Viskosität der fluiden Phase kann anfangs sogar steigen. Dies stimmt mit der oben angeführten Modellvorstellung überein, nach der zuerst die kürzerkettigen Moleküle adsorbiert werden (die Lösung ist mit höherviskosen längerkettigen Molekülen angereichert). Später werden an der Oberfläche die kurzen Moleküle wieder durch die längerkettigen teilweise verdrängt, was die spezifische Viskosität in der Lösung wieder abfallen lässt.

Neben den auch für kleinere Moleküle geltenden thermodynamischen und kinetischen Eigenschaften sind bei Polymeren noch strukturelle und dynamische Aspekte zu berücksichtigen.

Bei einer adsorbierten Polymerkette sind drei unterschiedliche Segmentarten zu unterscheiden. Die direkt mit der Oberfläche kontaktierenden Segmente werden „Züge“ (trains) genannt. Segmente, die mit einem Ende frei in das Volumen ragen und am anderen Ende durch einen Zug fixiert sind, heißen Schwänze (tails). Als Schleifen (loops) bezeichnet man Segmente, die in das Volumen der flüssigen Phase hineinreichen, jedoch von beiden Seiten durch Züge begrenzt sind. Dies wird in Abb. 7 verdeutlicht.

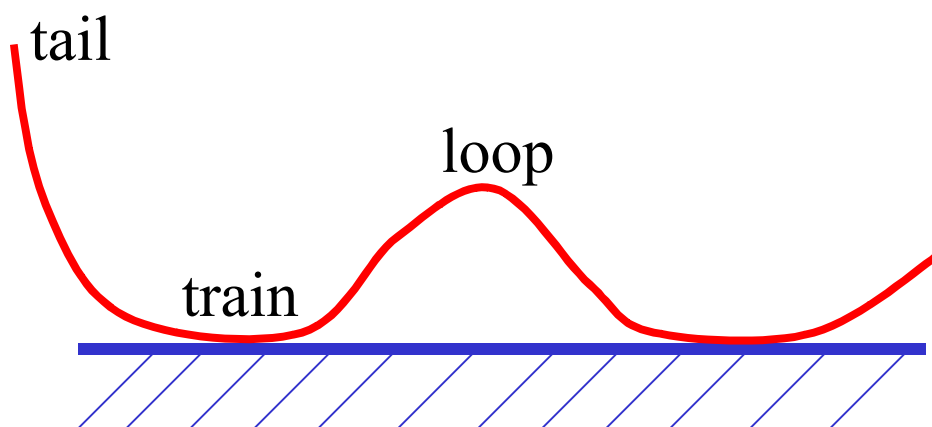


Abb. 7: Abschnitte einer adsorbierten Polymerkette

Je stärker die Bindung des Polymers an der Oberfläche ist, desto weniger Züge sind für dessen Fixierung erforderlich.

Bei der Adsorption von Polyelektrolyten in wässrigen Systemen gehen drei weitere Parameter ein: die Ladungsdichte der Polymerketten, die Nettooberflächenladung des Adsorbens und die Ionenstärke der Lösung. Bei großer Ionenstärke und kleiner Ladungsdichte verhalten sich die Polyelektrolyte annähernd wie neutrale Polymere. Im anderen Fall wird das Adsorptions- und Depletionsverhalten durch die Oberflächenladung des Feststoffs beeinflusst. Durch starke lipophile Wechselwirkungen oder die Ausbildung von Wasserstoffbrücken lassen sich aber die Ladungseffekte unter Umständen soweit überkompensieren, dass sogar anionische Polyelektrolyte an negativ geladene Oberflächen adsorbiert werden. Auch der pH-Wert hat Einfluss auf das Adsorptionsverhalten von Polyelektrolyten, insbesondere natürlich von schwachen Polysäuren und schwachen Polybasen, deren Ladungszustand direkt vom pH-Wert abhängt.

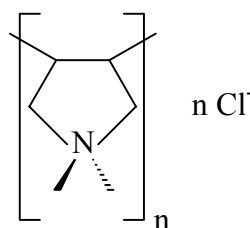
2.4 Eingesetzte Untersuchungsmethoden

In diesem Kapitel werden die wichtigsten eingesetzten Untersuchungsmethoden kurz mit der ihnen zu Grunde liegenden Theorie vorgestellt.

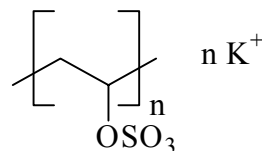
2.4.1 Polyelektrolyttitration

Die Polyelektrolyttitration (PET) ist eine geeignete Methode, um die an der Oberfläche einer Faser gelagerten kationischen Gruppen zu quantifizieren. Die Methode nutzt die Tatsache, dass langkettige Polyelektrolytmoleküle mit entgegengesetzt geladenen Polyelektrolytmolekülen Polymerassoziate (Simplexe) bilden.^{36,37} Dabei reagieren die entgegennamigen ionischen Gruppen in stöchiometrischem Verhältnis. Diese stabilen Simplexe bewirken ein Ausfallen der Polyelektrolyte aus wässrigen Lösungen. Der Grund dafür ist sowohl die in den Simplexen weitgehend neutralisierte Ladung als auch die durch die erzwungene Konformationsänderung entstehende hydrophobe Oberfläche. Die Menge eines bei der Simplexbildung verbrauchten Testpolymeren wird dann als Maß für die wirksame Gesamtladung des zu testenden Polymeren benutzt. Zur Bestimmung der Oberflächenladung von Polyelektrolyten werden für gewöhnlich P-DADMAC (Poly-diallyl-dimethyl-ammoniumchlorid) und KPVS (Kalium-

polyvinylsulfat) als Testsubstanzen eingesetzt, deren Strukturen in Abb. 8 dargestellt sind.



P – DADMAC



KPVS

Abb. 8: Die bei der PE-Titration am häufigsten eingesetzten Polyelektrolyte

Die eigentliche Bestimmung wird in Form einer Direkttitration mit dem Testpolymeren oder einer Rücktitration eines nicht verbrauchten Überschusses durchgeführt. Zur Bestimmung des Endpunktes einer Titration mit Polyelektrolyten bedient man sich des in Abb. 9 skizzierten Particle Charge Detectors. In diesem bewegt sich ein Kolben coaxial in einem zylindrischen Probenbehälter mit konstanter Frequenz auf und ab. Im Spalt zwischen Kolben und Zylinderwand entsteht durch diese Bewegung eine der jeweiligen Kolbenbewegung entgegengesetzte Strömung, welche die kleineren Gegenionen stärker mit sich reißt als die Polyionen. So findet eine partielle Ladungstrennung statt, es fließt ein Ladungsstrom in Richtung des Flüssigkeitsstroms. Die über zwei Elektroden abgegriffene Wechselspannung wird an einem Mikrovoltmeter angezeigt.

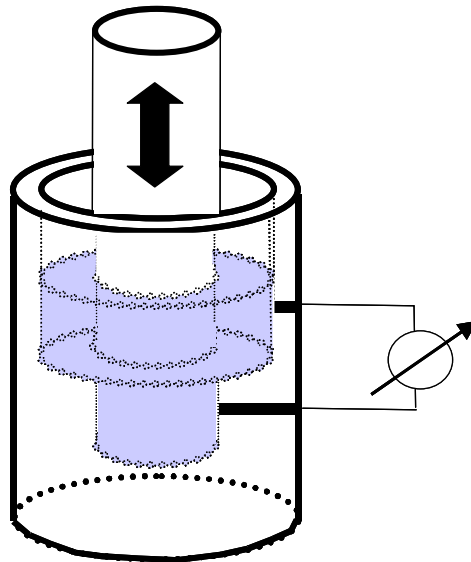


Abb. 9: Schematische Darstellung des Particle Charge Detector (PCD)

Gerade zur Beurteilung von Systemen, die lösliche Polyelektrolyte, wie z.B. kationische Hilfsmittel oder anionische Störsubstanzen enthalten, ist die Polyelektrolyttitration eine schnelle und direkte Analysemöglichkeit.³⁸ Die praktische Durchführung der Messung ist unter Abschnitt 14.2.4 erläutert.

2.4.2 Zeta-Potenzial^{39,40,41}

In allen wässrigen Systemen wie Dispersionen und Suspensionen spielt die wirksame Oberflächenladung der dispersen Phase, meistens beschrieben durch das Zeta-Potenzial, eine wichtige Rolle. Das Zeta-Potenzial kann als Maß für die elektrostatischen attraktiven bzw. repulsiven Kräfte zwischen Teilchen gewertet werden. Das Zeta-Potenzial ist keine direkt ermittelbare Größe, sondern muss über Hilfsgrößen bestimmt werden. Das zugrunde liegende Prinzip der Bestimmung ist, dass in einer Scherströmung die Gegenionen durch Flüssigkeitsströmung vom geladenen Partikel abgeschert werden. Dadurch wird ein Strömungspotenzial messbar. Das Vorzeichen des Potenzialwertes gibt die vorliegende Ladungsart wieder.

Zur Beurteilung der in die Bulk-Phase hinein wirksamen Oberflächenladung muss die Verteilung der Gegenionen beachtet werden. Bedingt durch die Ladung der Grenzfläche bilden sich Schichten von Gegenionen im grenzflächennahen Bereich aus.

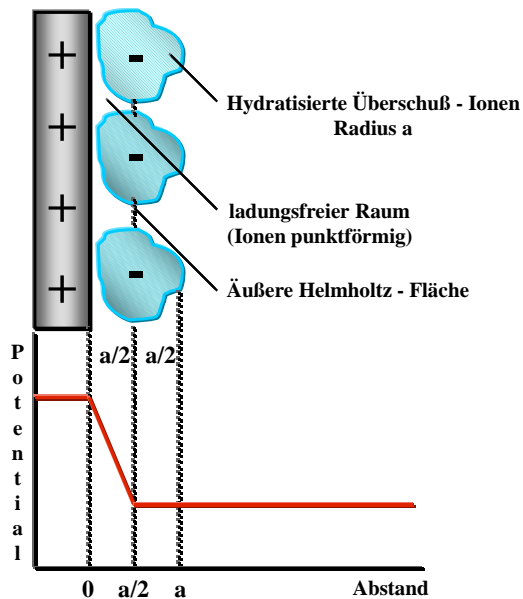


Abb. 10: Modell der Helmholtz-Schicht

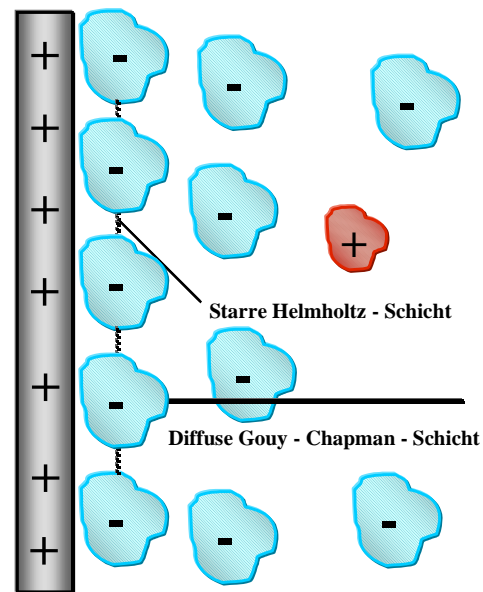


Abb. 11: Stern-Modell

Das einfachste Modell der elektrolytischen Doppelschicht ist das in Abb. 10 dargestellte Modell nach Helmholtz. Es ist rechnerisch vergleichbar mit einem Kondensator des Plattenabstands $a/2$, wobei a den Radius der hydratisierten Überschussionen darstellt. Der Potenzialverlauf ist linear. Dieses Modell gibt die Realität nur unvollkommen wieder, tatsächlich löst die Wärmebewegung die starre Struktur immer wieder auf.

Nach Gouy-Chapman existiert eine mit zunehmendem Abstand von der Teilchenoberfläche schwächer werdende diffuse Raumlading, für deren Verteilung eine Maxwell-Boltzmann-Verteilung anzusetzen ist.

Das Stern-Modell, dargestellt in Abb. 11, vereint die Modelle von Helmholtz und Gouy-Chapman. Nur der der Elektrode anliegende Teil bis zur äußeren Begrenzung der Helmholtz-Schicht ist hier als starr zu betrachten. Bewegt sich das Teilchen in der Flüssigkeit, wird von diesem eine Schicht von Gegenionen mitgeschleppt, die annähernd einer Helmholtzschen Doppelschicht entspricht.

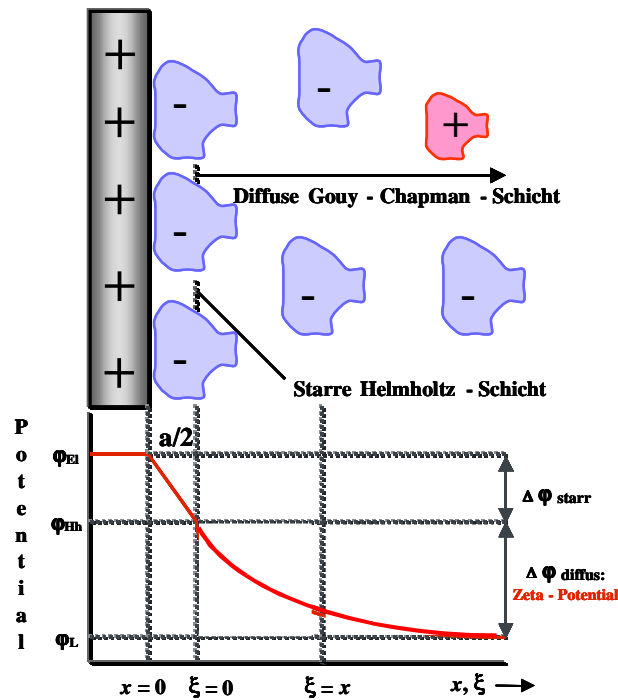


Abb. 12: Definition des Zeta-Potenzials

Die Potentialdifferenz zwischen der am Teilchen immobilisierten Schicht (entsprechend der äußeren Helmholtz-Schicht) und dem Lösungsinnen ist das Zeta-Potenzial ζ . Die Entfernung $\xi = x$ von der äußeren Helmholtz - Fläche, bei der das Zeta-Potenzial auf $1/e$ seines Gesamtbetrags abgesunken ist, gilt als Maß für die Dicke der diffusen Doppelschicht.

$$\Delta \varphi \text{ diffus (Zeta-Potenzial } \zeta) = \Delta \varphi \text{ (Galvanispannung)} - \Delta \varphi \text{ starr}$$

Gleichung 2: Definition des Zeta-Potenzials

Die Dicke der diffusen Schicht ist unmittelbar von der Ionenstärke I abhängig. Für hohe Ionenstärken kann die gesamte Doppelschicht wieder mit dem Helmholtz-Modell angenähert werden.

Eine Methode der Bestimmung des Zeta-Potenzials ζ [mV] beruht auf der Messung des Strömungspotenzials [mV], das sich ausbildet, wenn das flüssige Medium an der immobilisierten festen Phase vorbeiströmt. Das Zeta-Potenzial von Faserstoffen lässt sich dadurch bestimmen, dass man die Flüssigkeit durch einen Faserpfropfen oder ein Faservlies presst. Zur Berechnung benötigt man noch die Leitfähigkeit [mS] und die bei

der Messung herrschende Druckdifferenz [bar], die dann in die *Helmholtz-Smoluchowski*-Gleichung (Gleichung 3) eingehen.

$$\zeta = \frac{4 \cdot \pi \cdot \eta}{\varepsilon} \cdot \frac{U \chi}{\Delta p} \cdot G$$

η = Viskosität [Pa s]

ε = Dielektrizitätskonstante [A s / V m]

χ = el. Leitfähigkeit [S / m]

Δp = Druckdifferenz [Pa]

U = Strömungspotenzial [V]

G = Gerätefaktor

Gleichung 3: Helmholtz–Smoluchowsky-Gleichung

Der Gerätefaktor G muss durch Eichung bestimmt werden.

Neben der für Faserstoffe am häufigsten angewandten Methode der Messung des Strömungspotenzials stehen noch weitere Methoden für die Bestimmung des ζ -Potenzials zur Verfügung. Dazu gehören die Messung des Strömungsstroms und die Elektrophorese.

2.4.3 Bestimmung der Oberflächenenergie über Randwinkelmessung

Die Oberflächenspannung ist ein Maß für den Energieinhalt einer Oberfläche. Das Produkt aus Oberflächenspannung und Fläche ergibt die Arbeit, die aufgewandt werden muss, um diese Oberfläche zu erzeugen. Eine Flüssigkeitsoberfläche mit vorgegebenem Volumen (Luftblase) wird immer eine Kugelform ergeben, da der Energieinhalt des Systems dann minimal wird. Das am weitesten verbreitete Problem mit Stickies ist ihre Fähigkeit, Ablagerungen zu bilden. Diese Ablagerungen von klebrigen Verunreinigungen auf festen Oberflächen treten dann auf, wenn die Oberflächenenergien von Adsorber und Adsorbat in einer vergleichbaren Größenordnung liegen. Auf diese Weise sind Vorhersagen über die Bedruckbarkeit, das Verhalten gegenüber Klebstoffen oder auch über die Reinheit einer Oberfläche möglich. Tabelle 1 zeigt die Oberflächenenergien einiger im Papierherstellungsprozess auftretenden Materialien.^{42,43,44,45}

Tabelle 1: Orientierungswerte für Oberflächenenergien verschiedener Materialien

Material	Oberflächenenergie [mN/m]
Teflon	18
Polyethylen	31-33
Polypropylen	29-31
Polyester	30-43
Polyethylenterephthalat	35
Wasser	72
Cellulose	200
Kupfer	2700

Die typischen Klebstoffe weisen eine Oberflächenenergie von 20-40 mN/m auf und sind daher dazu prädestiniert, sich auf Papiermaschinenbespannungsmaterialien wie Polyester abzulagern. Die Tatsache, dass in der Praxis problematische Ablagerungen auf Metallwalzen häufig auftreten, obwohl dies nach Betrachtung der Oberflächenenergien unwahrscheinlich erscheint, ist darauf zurückzuführen, dass diese Oberflächen durch Chemikalienbenetzung oder Oxidation nicht mehr die Oberflächenenergie des reinen Metalls besitzen. Diese Walzen weisen zudem meistens eine hohe Temperatur auf, die die Ablagerung plastischer Materialien begünstigt.

Die eigentliche Oberflächenenergie wirkt erst nach der Entfernung des Wassers von der Oberfläche, z.B. in der Trockenpartie. Für benetzte Oberflächen müssen die Grenzflächenenergien betrachtet werden.

Aus der Literatur sind Strategien bekannt, die Ablagerung von Stickies durch Modifizierung ihrer Oberflächenenergie zu verhindern. Dies wäre beispielsweise über Polymeradsorption denkbar.⁴⁶

Die Oberflächenenergie δ eines Stoffes kann über Randwinkelmessungen bestimmt werden. Es existieren unterschiedliche Ansichten darüber, wann eine Benetzung einer Oberfläche mit einem anderen Stoff eintritt, übereinstimmend gilt jedoch, dass beim Extremfall eines Randwinkels von 180° keine Benetzung vorliegt.⁴⁷

Zismann führte den Begriff der kritischen Oberflächenenergie ein, danach tritt vollständige Benetzung nur auf, wenn gilt $\delta(\text{Festkörper}) \geq \delta(\text{Flüssigkeit})$.⁴⁸

An der Grenzfläche zweier Körper wechselwirken ihre Atome bzw. Moleküle, wodurch die Oberflächenenergie reduziert wird. Für die Oberflächenenergie gilt die Dupresche Gleichung (Gleichung 4). Darin wird die Grenzflächenenergie durch die Wechselwirkung zwischen den in Kontakt stehenden Körpern bestimmt.

$\delta_{1,2} = \sigma_1 + \sigma_2 - \gamma_{1,2}$	$\delta_{1,2}$ = Adhäsionsenergie der Körper 1 und 2 $\sigma_{1,2}$ = Oberflächenenergie der Körper 1 und 2 $\gamma_{1,2}$ = Grenzflächenenergie zwischen Körper 1 und 2
---	--

Gleichung 4: Dupresche Gleichung

Der Einfluss von Oberflächenenergie und Oberflächengeometrie auf die Benetzung wird üblicherweise über den Randwinkel gemessen. Auf die ebene Fläche eines Festkörpers wird ein Tropfen einer Testflüssigkeit gegeben, wie in Abb. 13 dargestellt.

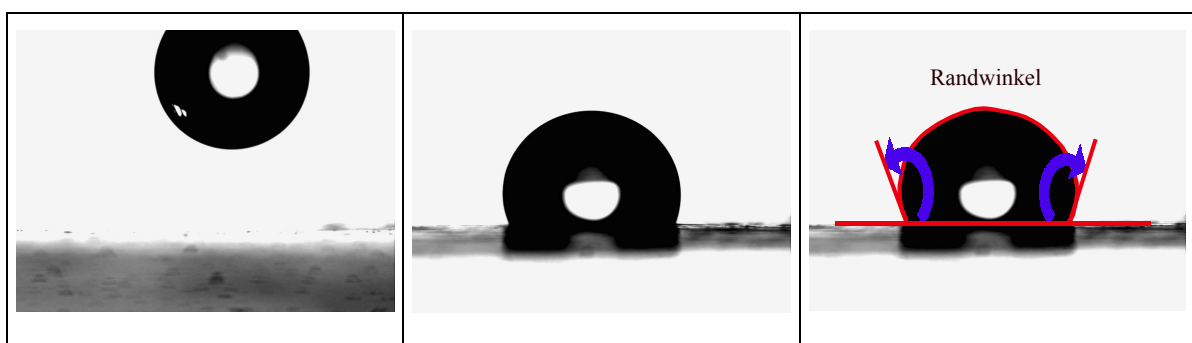


Abb. 13: Randwinkelmessung

Sein Verhalten wird bestimmt durch die Oberflächenenergie des Festkörpers und durch die Grenzflächenspannung beider Körper. Für das Gleichgewicht kann für jeden Punkt der Randlinie die Youngsche Gleichung (Gleichung 5) angewendet werden.

$\delta_s - \gamma_{1,2} = \sigma_l \cos \alpha_g$	δ_s = Oberflächenenergie des Festkörpers α_g = Randwinkel auf der ideal glatten Oberfläche σ_l = Oberflächenenergie der Flüssigkeit $\gamma_{1,2}$ = Grenzflächenenergie
--	--

Gleichung 5: Youngsche Gleichung

Setzt man die Dupresche Gleichung in die Youngsche Gleichung ein, erhält man die Young-Dupresche Gleichung (Gleichung 6).

$\delta_{1,2} = \sigma_l (1 + \cos \alpha_g)$	$\delta_{1,2}$ = Adhäsionsenergie der Körper 1 und 2 σ_l = Oberflächenenergie der Flüssigkeit α_g = Randwinkel auf der ideal glatten Oberfläche
---	---

Gleichung 6: Young-Dupresche Gleichung

Diese Gleichung zeigt eine direkte Beziehung zwischen der Adhäsionsenergie, der messbaren Oberflächenspannung der Flüssigkeit und dem messbaren Randwinkel. Bei der Randwinkelmessung muss auf eine einheitliche Tropfengröße geachtet werden.

Zur Aufspaltung der gemessenen Oberflächenenergie in ihre polaren und dispersen Anteile werden Testflüssigkeiten verschiedener Polarität aufgetropft.

In diesem Fall kamen neben Wasser noch Diiodmethan und Ethylenglykol zur Anwendung. Wasser hat eine Oberflächenenergie von 72,8 mN/m, der disperse Anteil beträgt 21,8 mN/m, während Diiodmethan eine Oberflächenenergie von 50,8 mN/m hat, wobei der disperse Anteil 48,5 mN/m beträgt. Ethylenglykol hat eine Oberflächenenergie von 63,4 mN/m, der disperse Anteil beträgt hier 37 mN/m.

2.4.4 Bestimmung des Weißgrades

Der Weißgrad kennzeichnet die Intensität des Farbeindrucks. Die unterschiedlichen Farbnuancen (rötlich, gelblich, bläulich, grünlich) werden im Farbort berücksichtigt.

Die 1931 von Kubelka und Munk veröffentlichten Gleichungen⁴⁹ geben den Zusammenhang zwischen Lichtabsorption (K), Lichtstreuung (S) und der Reflexion wieder. Die Lichtabsorption ist proportional der Konzentration der eingesetzten Farbstoffe.

Der Zusammenhang zwischen dem Remissionsgrad β einer unendlich dicken Schicht und den Größen K und S bei einer bestimmten Wellenlänge ist durch Gleichung 7 gegeben:

$$K/S = \frac{(1 - \rho)^2}{2 * \rho}$$

Gleichung 7: Kubelka-Munk-Beziehung

Diese Beziehung stellt die Grundlage der Farbstärkebestimmung sowie der Farbrezepturberechnung dar.⁵⁰

Die Messung des Weißgrades erfolgt in einer Ulbricht-Kugel, die in Abb. 14 schematisch dargestellt ist.

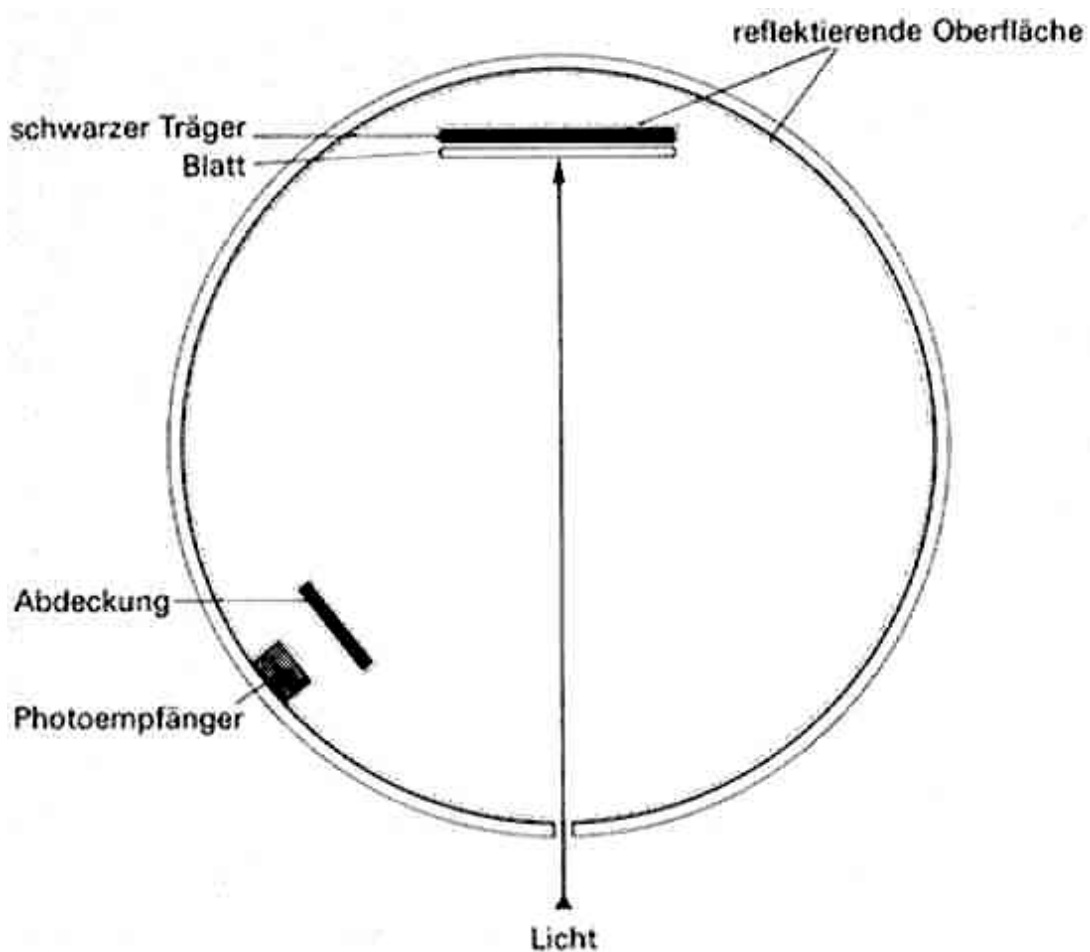


Abb. 14: Schnitt durch eine Ulbricht-Kugel zur Messung der reflektierten und der gestreuten Strahlung⁵¹

Das Blatt wird im Inneren einer innen matten, weißen Kugel angebracht und durch eine kleine Öffnung bestrahlt. Das transmittierte Licht wird durch den schwarzen Träger hinter dem Blatt möglichst quantitativ absorbiert. Alles vom Blatt reflektierte Licht wird im Inneren der Kugel so lange weiter reflektiert, bis es auf der Photomesszelle auftrifft.

Die direkte Strahlung vom Blatt zum Photoempfänger wird dabei durch eine Abdeckung abgeschirmt. Durch Veränderung der Wellenlänge kann man ein Reflexionsspektrum ermitteln, das man ebenfalls von dem auf das Blatt eingestrahnten Spektrum abziehen kann. Ein Fehler dieser Methode beruht darauf, dass bei multipler Reflexion ein Lichtquant, das beim ersten Auftreffen auf das Blatt gestreut wurde, beim zweiten Mal absorbiert werden kann und somit nicht vom Photoempfänger erfasst wird.³⁹

Der Weißgrad wird im Vergleich zu den Eichsubstanzen Totalschwarz (Weißgrad 0 %) und Bariumsulfat definierter Körnung (Weißgrad 100 %) ermittelt. Durch den Einsatz optischer Aufheller sind inzwischen Papiere mit einem Weißgrad von über 100 % möglich.

2.5 Ausgewählte papiertechnische Eigenschaften

2.5.1 Mahlgrad

Bei der Mahlung werden die Zellstofffasern defibrilliert. Die wesentlichen Effekte sind eine verbesserte Blattformation (verminderte „Wolkigkeit“), höhere Blattfestigkeiten durch vermehrte Faser-Faser-Bindungen und eine durch einen erhöhten Streukoeffizienten verbesserte Opazität. Die Mahlung des Zellstoffs ist ein energieintensiver Schritt in der Papierherstellung. Die Bestimmung des Mahlgrades nach Schopper-Riegler ist dem experimentellen Teil unter 14.4 zu entnehmen.

2.5.2 Kappa-Zahl

Die Kappa-Zahl ist ein Maß für das chemische Reduktionspotential des Faserstoffs gegenüber Kaliumpermanganat. Sie hängt besonders stark vom Gehalt an Restlignin ab und stellt damit auch eine Kenngröße für den Aufschlussgrad eines Zellstoffs dar.

Die Bestimmung der Kappa-Zahl ist dem experimentellen Teil unter 14.5.4 zu entnehmen.

3 Herstellung der kationischen Zellstoffe

Aus ökonomischen Gründen sollte die Modifizierung der Faserstoffe nach Möglichkeit in einen schon bestehenden Prozessschritt bei der Zellstoffherstellung oder -verarbeitung integriert werden können. Dafür ergäben sich theoretisch folgende drei Möglichkeiten:

1. während des Holzaufschlusses
2. während der Bleiche
3. während der Papierherstellung

Die zweite Möglichkeit wurde hierbei als am erfolgversprechendsten betrachtet.

Gegen die erstgenannte Möglichkeit spricht, dass viele potentielle Verbindungen, die mit dem Zellstoff reagieren könnten, in ihrer reaktiven Form unter den Bedingungen des Holzaufschlusses nicht stabil genug sind, so dass viele nicht überschaubare Nebenreaktionen im System zu erwarten wären. Diese könnten den Umsatz stark erniedrigen. Auch eine Reaktion mit den Lignin- oder Polyosenkomponenten der Holzfaser, die in die Prozessablauge gehen, wäre sehr ungünstig. Eine Modifizierung während der Papierherstellung schien ebenfalls nicht praktikabel, da unter diesen Bedingungen (kurze Reaktionszeit, neutrale Fahrweise, Stoffdichte kleiner 1 %, Wechselwirkung mit in dem System vorhandenen Hilfs- und Störstoffen) kaum eine brauchbare Derivatisierung des Zellstoffs stattfinden kann.

Während oder nach der Bleiche sind die Bedingungen jedoch sehr viel günstiger. Die – je nach Verfahren - relativ hohen Stoffdichten und langen Verweilzeiten, die Fahrweise im alkalischen Milieu und die höheren, aber moderaten Temperaturen von maximal 95 °C erschienen am ehesten geeignet, um Zellstoffe chemisch modifizieren zu können. Auch eine Integration des Derivatisierungsschrittes in eine Waschstufe ist denkbar.

Eine wesentliche Anforderung an den derivatisierten Zellstoff ist die pH-Unabhängigkeit seiner kationischen Ladung. Eine Derivatisierung mit z.B. tertiären Aminen scheidet daher aus. Quaternäre Ammoniumsalze erfüllen diese Anforderung. Die Kationisierung von Stärke mit GMAC gehört bereits seit Jahrzehnten zum Stand

hydrophobe Charakter des Adsorbers ist mitentscheidend für seine Wirksamkeit bezüglich verschiedener Störstoffgruppen.

Als Katalysator für die Reaktion wurde ein sterisch gehindertes Amin gewählt, welches weniger leicht in das Fasergefüge penetrieren kann und so den Reaktionsablauf auf die Oberfläche der Faser konzentrieren soll, da die Modifikationen nur dort relevant sind. Diese Verbindungen sind auch aus der Literatur⁵⁶ für ihr katalytisches Potenzial bei Additionsreaktionen von Epoxiden an nucleophile Gruppen wie Amine oder Alkohole bekannt. Ein weiterer Vorteil gegenüber der NaOH-Katalyse ist die verminderte Quellung der Cellulose und damit verbunden eine höhere Konzentration der Derivatisierung an der Oberfläche.

In diesem Fall handelte es sich um das in Abb. 16 dargestellte Diazabicyclo[2.2.2]octan (DABCO).



Abb. 16: Struktur von Diazabicyclo[2.2.2]octan (DABCO)

Der Wirkungsmechanismus des DABCO bei der Kationisierung mit Glycidyltrimethylammoniumchlorid (GMAC), wie in Abb. 17 dargestellt, erklärt sich wie folgt: Ein DABCO-Molekül nähert sich der Cellulose und polarisiert die OH-Bindung der cellulosischen Hydroxylgruppe. Dadurch wird der negativierte und damit nucleophilere Sauerstoff befähigt, den Kohlenstoff des Oxiranrings am GMAC nucleophil anzugreifen. Die formale Abgangsgruppe ist der Ringsauerstoff, der nach der Ringöffnung aus der wässrigen Suspension unter Bildung einer neuen Hydroxylgruppe sofort mit einem Proton abgesättigt wird.

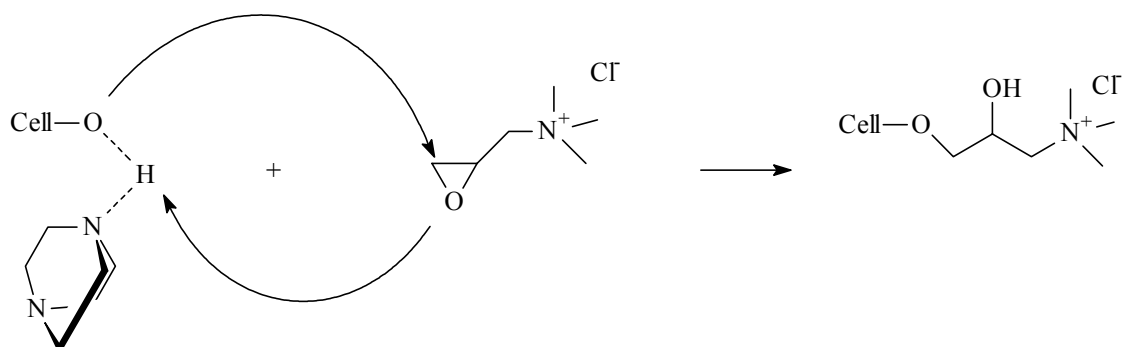


Abb. 17: Möglicher Wirkungsmechanismus sterisch gehinderter Amine bei der Katalyse der Kationisierungsreaktion am Beispiel von DABCO

Ein Nachteil der Kationisierung mit GMAC liegt zum einen im hohen Preis der Verbindung, zum anderen in seiner geringen Größe, welche die Diffusion ins Faserinnere vereinfacht und somit kationische Gruppen an Stellen einführt, die von der Faseroberfläche zu weit entfernt sind, um einen maßgeblichen Effekt auf die Faserumgebung auszuüben.

3.2 Kationisierung durch radikalische Pfropfung

Durch Aufpfropfen von Polymeren werden die physikalischen und chemischen Eigenschaften des natürlichen Gerüstpolymers Cellulose durch die des synthetischen Polymers überlagert oder ergänzt.

Allgemein wird zur Darstellung solcher Pfropfcopolymere das Gerüstmolekül zunächst chemisch oder physikalisch aktiviert. Für die Polymerisation können dann unterschiedliche Monomere eingesetzt werden, in der Regel wasserlösliche ungesättigte Verbindungen wie z.B. Acrylamide, Acrylnitril oder Acrylsäurederivate. Für die Pfropfung an Polysacchariden kommt fast ausschließlich ein radikalischer Pfropfmechanismus in Frage, weil man eine ionische Polymerisation nur an weitgehend unpolaren Systemen durchführen kann.

Die Literatur beschreibt verschiedenste Ansätze zur Pfropfung von Polysacchariden. Allgemein unterscheidet man den Mechanismus der Kettenübertragung sowie unterschiedliche physikalische und chemische Methoden der Initiierung des Rückgratpolymeren.

Bei einer Kettenübertragung werden die Monomeren nach einem Radikalkettenmechanismus in Gegenwart des Polysaccharides polymerisiert.⁵⁷ Dabei wird ein Teil der aktiven Radikale auf das Cellulosemolekül übertragen. Diese Reaktion verläuft relativ unkontrollierbar. Auch ist hier der Anteil an freiem Homopolymer sehr hoch. Übliche Initiatoren sind thermisch instabile Peroxide.

Die am meisten verbreitete Methode der physikalischen Initiierung ist die Bestrahlung mit Gamma-Strahlen, bei der sich Radikale am Polysaccharid bilden. Der Anteil an gleichzeitig gebildetem ungepfropftem Homopolymer ist bei dieser Methode hoch, weil bei der Bestrahlung gleichzeitig auch niedermolekulare Radikale entstehen, die initiierend wirken.

Die gängigsten Redox-Initiierungs-Systeme für Polysaccharide sind $\text{Fe(II)/H}_2\text{O}_2$ ⁵⁸ (Fentons Reagenz) und Ce(IV)/H^+ . Bei beiden Systemen wird ein Elektron von dem Metallion auf das Polymer übertragen, wodurch an einer definierten Stelle ein Radikal gebildet wird. Die Monomeren polymerisieren ausgehend von dieser aktiven Stelle und bilden Pfropfäste. Die Bildung von Homopolymeren in der Lösung unterbleibt bei dieser Methode zwangsläufig weitestgehend.

Die Ce(IV) -initiierte radikalische Pfropfung zur Kationisierung von Polysacchariden nach Mino und Kaizerman von 1958⁵⁹ ist eine sehr elegante Methode, um ohne nennenswerte Nebenreaktionen Pfropfäste an der Cellulose anzubringen: Durch Komplexbildung des Ce(IV) mit der Anhydroglucoseeinheit ergibt sich eine definierte Stelle für den Reaktionsstart. Die Initiation der Reaktion geht von der Anhydroglucoseeinheit aus, daher erfolgt eine Polymerbildung selektiv an der Cellulose und nicht zusätzlich frei in dem Reaktionsgemisch. Daraus ergibt sich eine geringe Verschwendung von Edukten, da keine Bildung von Homopolymer in der flüssigen Phase erfolgt. Die Reaktionsdurchführung ist einfach und liefert gute Ausbeuten bereits bei Raumtemperatur.

Ein gravierender Nachteil der Cerionenmethode wurde in der Bildung eines dunklen Lignin-Cer-Komplexes an dem Zellstoff gefunden, wodurch erhebliche Einbußen beim Weißgrad entstehen. Untersuchungen zur Natur dieses dunklen Komplexes und Möglichkeiten, dieses Problem in den Griff zu kriegen, folgen unter Kapitel 11.4.

Der am weitesten akzeptierte Vorschlag eines Reaktionsmechanismus für die Reaktion stammt von Arthur et al.⁶⁰ Dieser Mechanismus, der durch Untersuchungen mit Elektronenspin-Resonanz-Messungen (ESR) entwickelt wurde, ist in Abb. 18 dargestellt.

Demnach bildet das Cer(IV)-Ion, das üblicherweise als Ammoniumcarnitrat $[(\text{NH}_4)_2\text{Ce}^{\text{IV}}(\text{NO}_3)_6]$ eingesetzt wird, mit den C-2- und C-3- ständigen Hydroxylgruppen einen Komplex. Das C-3- ständige Sauerstoff-Atom wird durch das Cer(IV) oxidiert, wobei der Pyranose-Ring gespalten wird. Am C-2- ständigen Kohlenstoff bildet sich dabei ein ungepaartes Elektron, welches nach Abspaltung des reduzierten Cer(III)-Ions die Polymerisation der Monomeren startet.

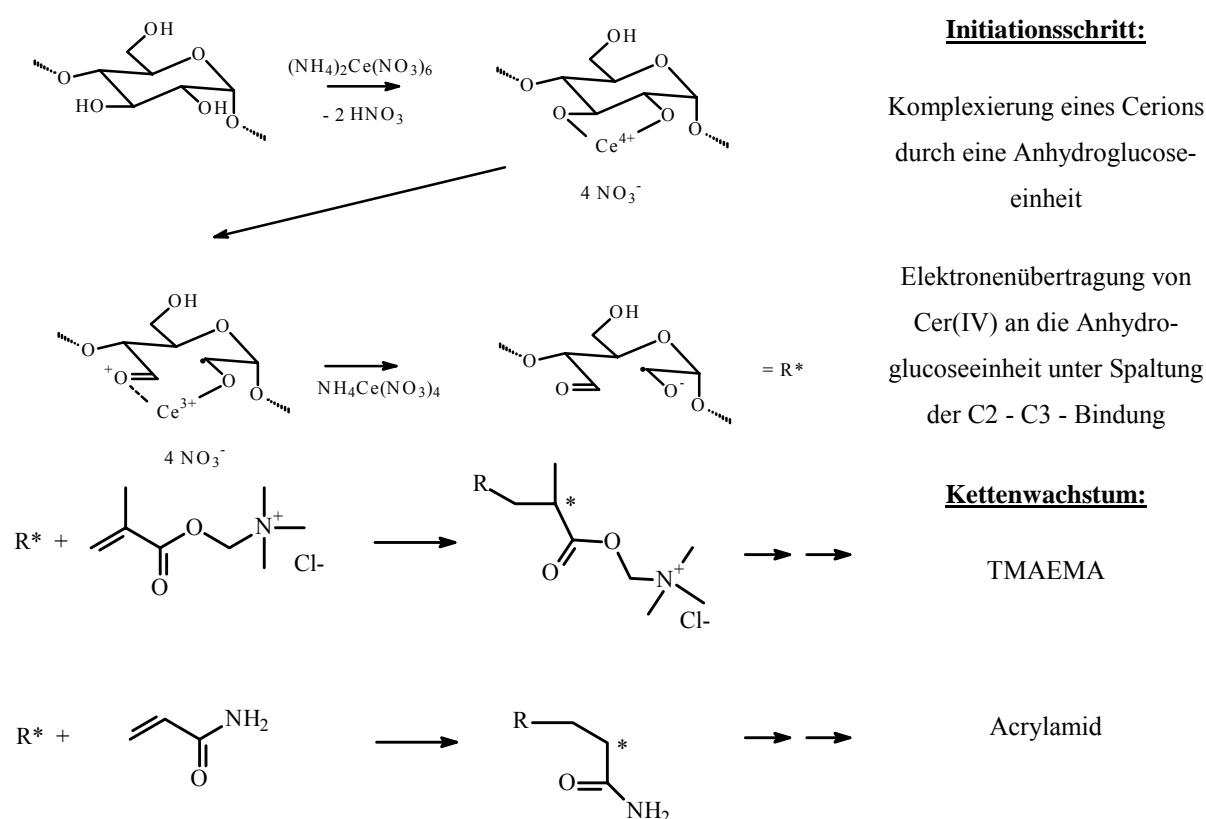
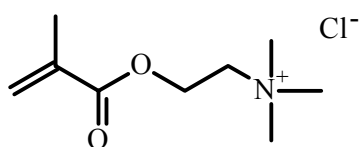


Abb. 18: Mechanismus der Cer(IV)-initiierten radikalischen Pfropfcopolymerisation nach Arthur et al.

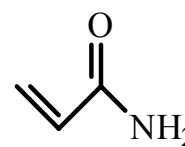
Demgegenüber stehen Untersuchungen an Cellulose, die belegen sollen, dass die Reaktion ausschließlich am reduzierenden Ende des Polysaccharids stattfindet.⁶¹ Die Begründung für diesen Mechanismus findet man in der Tatsache, dass Diole mit eingeschränkter Beweglichkeit üblicherweise eine cis- oder syn-Konformation für eine

Komplexbildung mit Cer(IV) bevorzugen. Diese Konformation ist am reduzierenden Ende eines Polysaccharids leicht möglich. Im Allgemeinen geht man jedoch davon aus, dass vor allem Glucoseeinheiten innerhalb des Polysaccharids angegriffen werden. Dies ist möglich, weil die C-2- und C-3-Hydroxylgruppen der pyranosiden C-1-Sesselkonformation in sterisch günstiger Lage fixiert sind.

Es ist aus der Literatur bekannt^{62,63}, dass eine Reaktion allein mit dem kationischen Monomer [2-(Methacryloyloxy)ethyl]-Trimethylammoniumchlorid (TMAEMA) zu unbefriedigenden Ausbeuten führt, da die kationische Ladung an benachbarten Monomeren durch ihre abstoßende Wirkung keine langen Pfropfäste zulässt. Die Einführung eines Spacermoleküls, in diesem Falle Acrylamid (AA), sorgt für stark erhöhte Umsätze und eine gute Ausbeute bezüglich des Einbaus des kationischen Comonomers. Die Strukturen der eingesetzten Monomere sind Abb. 19 zu entnehmen.



[2-(Methacryloyloxy)ethyl]-
Trimethylammoniumchlorid (TMAEMA)



Acrylamid (AA)

Abb. 19: Strukturen der eingesetzten Comonomere

Durch Analyse des Gesamtstickstoffgehalts nach Kjeldahl konnte im Vergleich mit der gefundenen kationischen Ladung der derivatisierten Cellulose gefunden werden, dass die Einbaurate für das neutrale Comonomer erheblich größer ist als für das ionische. Dies ist auf die elektrostatische Abstoßung gleichnamiger Ladungen zurückzuführen.

3.3 Optimierung der Reaktionsparameter für die Kationisierungsreaktionen

3.3.1 Direktkationisierung mit Glycidyltrimethylammoniumchlorid (GMAC)

Zur Optimierung der Kationisierung mit GMAC (Quab 151) wurden die Parameter Temperatur, Zeit und Konzentration des Reagens bei konstantem Faserstoffgehalt variiert. Die Auswertung erfolgte über die Bestimmung des Gesamtstickstoffgehaltes

der erhaltenen Zellstoffe nach Kjeldahl. Die Ergebnisse dieser Versuche sind in den folgenden Abbildungen als Ergebnis einer statistischen Versuchsauswertung dargestellt. Alle Umsetzungen erfolgten bei 14 % Stoffdichte in wässrigem Medium, wie im Experimentellen Teil unter 14.1.1 erläutert.

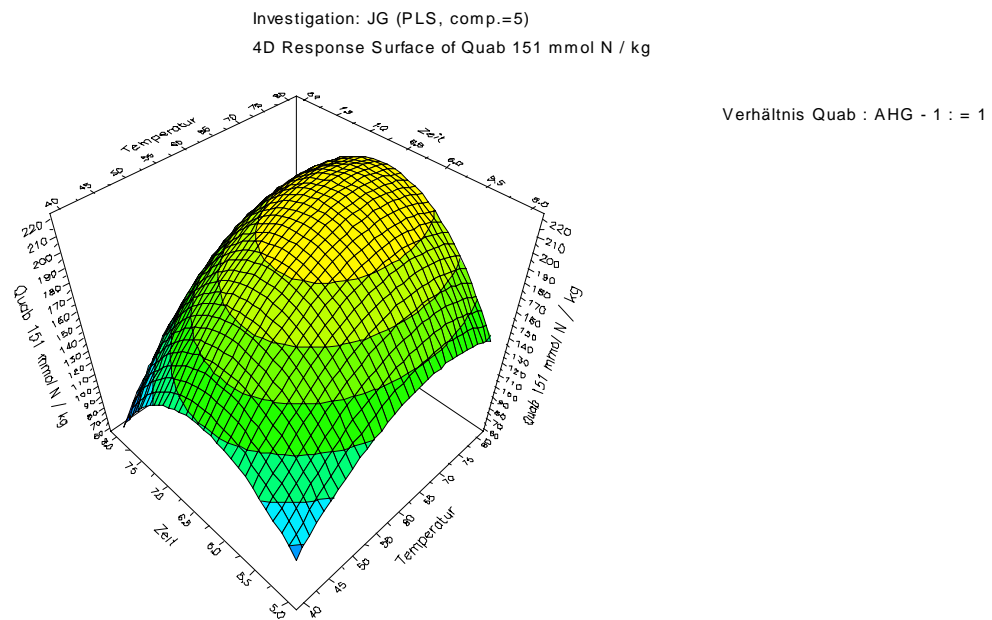


Abb. 20: Abhängigkeit der Direktkationisierung von Eukalyptuszellstoff mit GMAC von Temperatur und Zeit bei einer Konzentration GMAC : AHG = 1 : 1

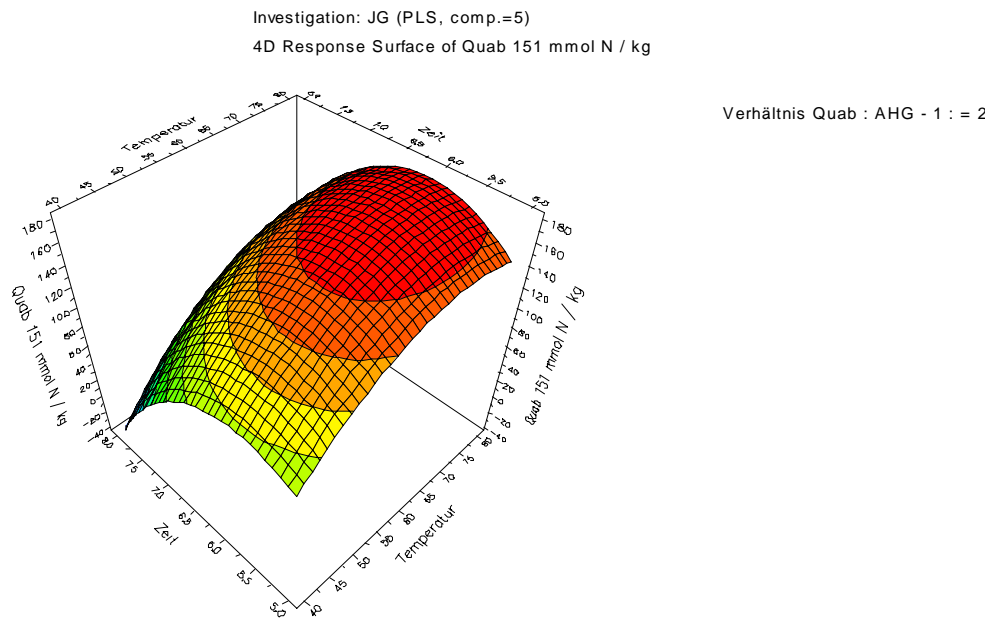


Abb. 21: Abhängigkeit der Direktkationisierung von Eukalyptuszellstoff mit GMAC von Temperatur und Zeit bei einer Konzentration GMAC : AHG = 1 : 2

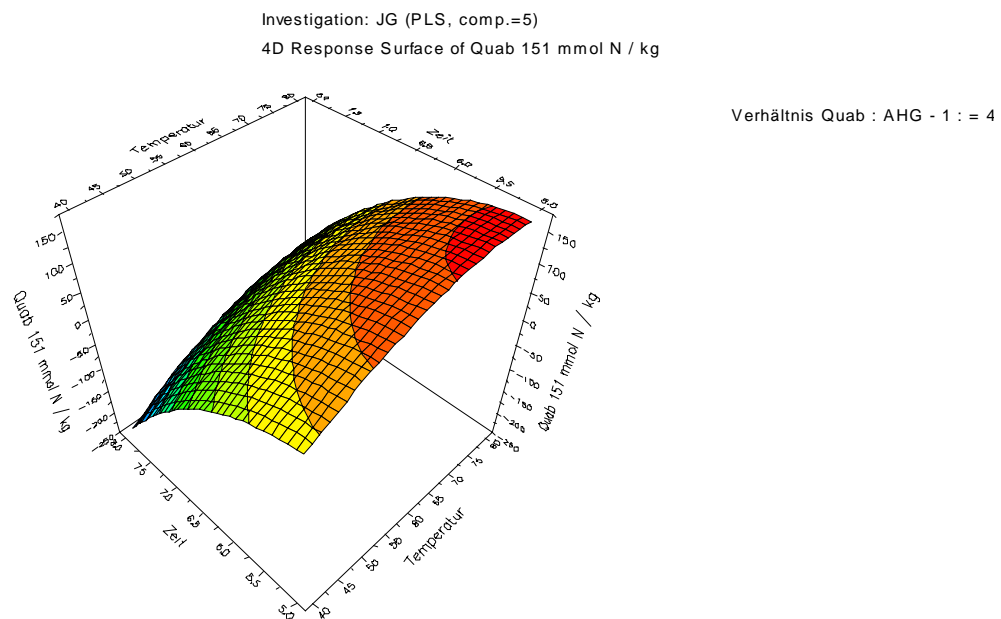


Abb. 22: Abhängigkeit der Direktkationisierung von Eukalyptuszellstoff mit GMAC von Temperatur und Zeit bei einer Konzentration GMAC : AHG = 1 : 4

Der leichte Abfall des Kationisierungsgrades bei steigender Temperatur ist nicht signifikant und liegt im Rahmen der Messgenauigkeit. In Abb. 21 findet sich ein Maximum an Umsatz bei mittleren Reaktionszeiten. Dies kann daran liegen, dass das

hydrolyseempfindliche Kationisierungsreagenz bei zu langen Reaktionszeiten im wässrigen Medium beginnt sich abzubauen. Man findet den erwarteten Abfall des Kationisierungsumfangs mit fallender Einsatzmenge an Kationisierungsreagenz.

Die Direktkationisierung von Eukalyptussulfitzellstoff mit GMAC wurde bei einer Temperatur von 70 °C und bei einer Reaktionszeit von 6 h durchgeführt. Die Abbildungen wurden als Grundlage zur Einstellung verschiedener Kationisierungsgrade herangezogen.

3.3.2 Direktkationisierung mit Glycidyl dimethyldodecylammoniumchlorid

Entsprechende Vorversuche wurden mit Glycidyl dimethyldodecylammoniumchlorid (Quab 342) durchgeführt. Die Ergebnisse der Vorversuche sind in Abb. 23, Abb. 24 und Abb. 25 dargestellt.

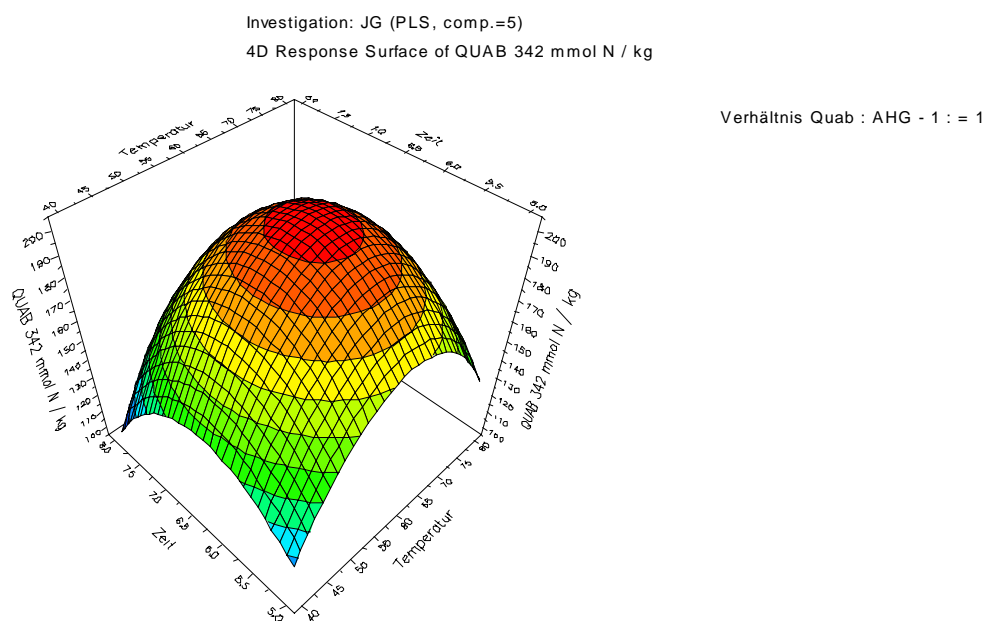


Abb. 23: Abhängigkeit der Direktkationisierung von Eukalyptuszellstoff mit Glycidyl dimethyldodecylammoniumchlorid (Quab 342) von Temperatur und Zeit bei einer Konzentration Quab 342 : AHG = 1 : 1

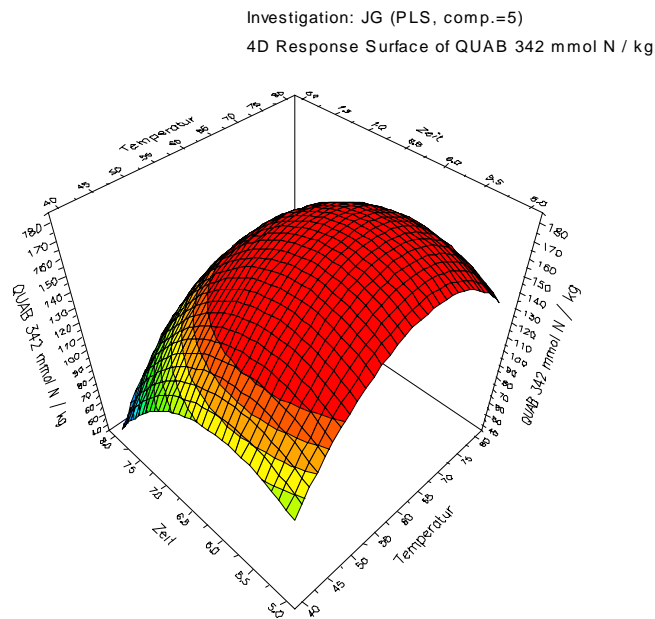


Abb. 24: Abhängigkeit der Direktkationisierung von Eukalyptuszellstoff mit Glycidyl dimethyldodecylammoniumchlorid (Quab 342) von Temperatur und Zeit bei einer Konzentration Quab 342 : AHG = 1 : 2

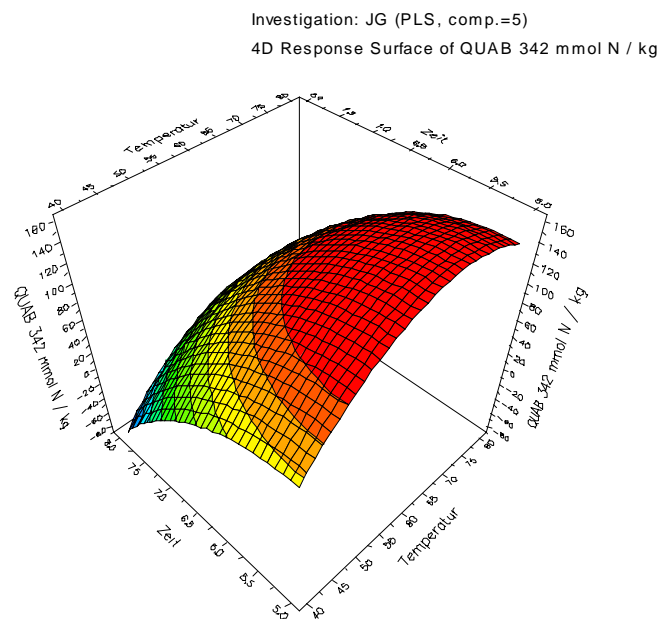


Abb. 25: Abhängigkeit der Direktkationisierung von Eukalyptuszellstoff mit Glycidyl dimethyldodecylammoniumchlorid (Quab 342) von Temperatur und Zeit bei einer Konzentration Quab 342 : AHG = 1 : 4

Der nochmalige leichte Anstieg der Kationisierungsumfangs bei der höchsten untersuchten Temperatur ist nicht sehr signifikant. Er könnte darauf hindeuten, dass die Aktivierungsenergie der Additionsreaktion in diesem Fall höher ist als diejenige der konkurrierenden Hydrolysereaktion. Bei 50 °C ergibt die Kationisierungsreaktion bereits bei der geringsten untersuchten Reaktionszeit den maximalen Umsatz. Dies stimmt mit der Beobachtung der Temperaturabhängigkeit überein, aus der geschlossen werden kann, dass bei dieser Temperatur die Hydrolyse schneller verläuft als die Additionsreaktion. Der erwartete Abfall des Kationisierungsgrades mit fallendem Einsatz an Kationisierungsmittel wird gefunden.

Die Direktkationisierung von Eukalyptuszellstoff wurde mit Glycidyl-dimethyldodecylammoniumchlorid bei einer Temperatur von 40 °C und bei einer Reaktionszeit von 5 h durchgeführt. Die Abbildungen wurden als Grundlage zur Einstellung verschiedener Kationisierungsgrade herangezogen.

3.3.3 Pfpfung nach der Cerionenmethode

Arbeiten zu der cerioneninduzierten Pfpfung („Grafting“) von Zellstoffen und die Ermittlung der günstigsten Reaktionsparameter sind aus der Literatur bekannt und wurden wie unter ^{64,65} beschrieben durchgeführt.

Es wurden Zellstoffe mit drei verschiedenen Pfpfgraden hergestellt, wie in Kapitel 4 angeführt ist. Aus dem Vergleich des Gesamtstickstoffgehaltes mit der titrierten Oberflächenladung ergibt sich ein hoher Einbaugrad des neutralen Comonomers.

4 Charakterisierung der modifizierten Zellstoffe

Für die Adsorptionsversuche von Störstoffen wurden verschieden derivatisierte Eukalyptussulfitzellstoffe hergestellt. Diese Stoffe wurden mittels Kjeldahl–Analyse (Gesamtstickstoff), Methylorange–Adsorption (MeOr, positive Ladung) und Polyelektrolyttitration (PET, positive Oberflächenladung) charakterisiert. Die Ergebnisse sind in Abb. 26 dargestellt.

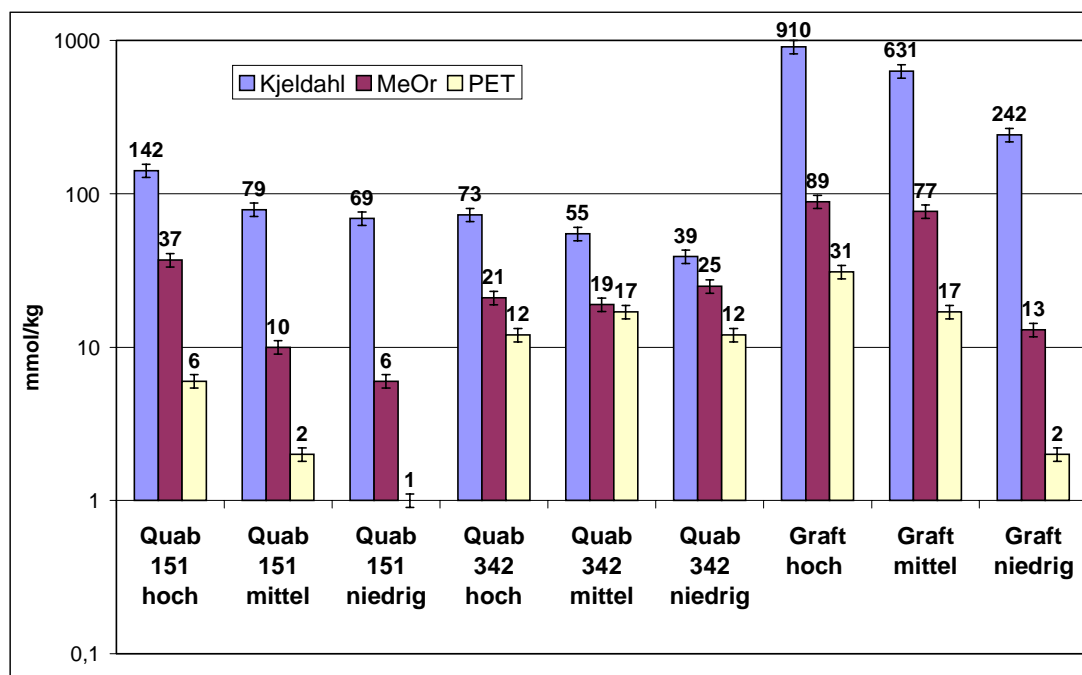


Abb. 26: Charakterisierung der kationischen Eukalyptuszellstoffe (logarithmische Auftragung)
 MeOr: Methylorangeadsorption, PET: Polyelektrolyttitration

Hierbei steht Quab 151 für Glycidyltrimethylammoniumzellstoff, Quab 342 für Glycidyldimethyldodecylzellstoff und Graft für kationisch gepropften Zellstoff. Die praktische Durchführung der Analysen ist dem Experimentellen Teil in Kapitel 14.2 zu entnehmen.

Abb. 26 zeigt, dass die gepropften Zellstoffe durch den Einbau des stickstoffhaltigen, neutralen Comonomers Acrylamid einen sehr viel höheren Stickstoffgehalt haben als die direkt kationisierten Zellstoffe. Die Abstufung der Umsetzungen auf Basis der Vorversuche ist gut gelungen, so dass die Proben geeignet waren, Reihenuntersuchungen an ihnen vorzunehmen.

Die Ergebnisse der Oberflächenladungstitation liegen in einem sehr niedrigen Bereich. Zum Vergleich muss erwähnt werden, dass die Titration von realen industriellen Wässern mit Störstoffpartikeln auch sehr niedrige Werte von unter 1 mmol/kg Feststoff anionische Ladung ergab, wie in Tabelle 7 aufgeführt ist. Die wirksame Ladung der kationischen Zellstoffe liegt damit in derselben Größenordnung wie diejenige der zu behandelnden Störstoffe.

5 Adsorption von Modellstörstoffen am Polyestersieb

Es existiert eine Vielzahl von Methoden, die versuchen, das Stickygefährdungspotenzial von Fasersuspensionen über die Messung von deren Adsorptionsverhalten an papiermaschinentypischen Materialien abzuschätzen und zu quantifizieren.^{66,67,68,69,70,71,72,73,74,75,76,77,78,79,80} Die Auswertung der Adsorptionsneigung erfolgt zumeist gravimetrisch über die Gewichtszunahme des Adsorbermaterials oder bildanalytisch.

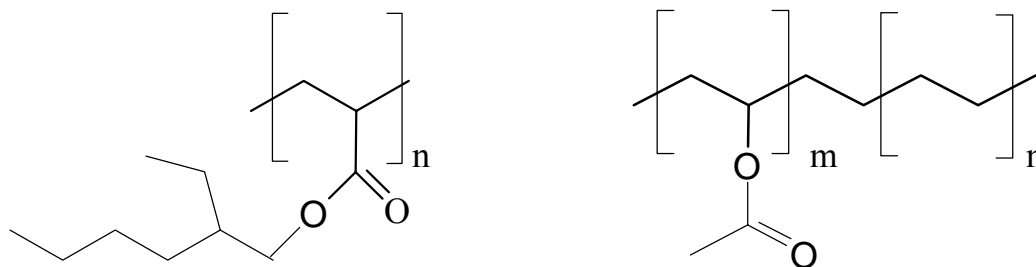
Die hier gewählte Methode der Adsorption am Polyestersieb und gravimetrische Bestimmung zeichnet sich vor allem durch Einfachheit und gute Reproduzierbarkeit aus.

Da bekannt ist, dass es in der Trockenpartie einer Papiermaschine zu den größten Sticky-Problemen kommt⁸¹, wurde der Einfluss einer Zwischentrocknung auf das Ablagerungsverhalten getestet. Hierbei wurde die sich nicht in der Testflüssigkeit befindliche Radoberseite mit einem Fön getrocknet, später wurde eine Haube zur besseren Reproduzierbarkeit der Testbedingungen hinzugefügt. (siehe Kapitel 10.1)

5.1 *Eingesetzte Modellstörstoffe*

Als Modellstörstoffe wurden Verbindungen gewählt, die aus der Praxis als problematisch bekannt sind.⁸² Die chemischen Strukturen sind in Abb. 27 dargestellt. Alle lagen als wässrige Dispersionen mit ca. 60 % Wirksubstanz vor.

Bei den eingesetzten Modellstörstoffen handelt es sich um ein Ethylen / Vinylacetat - Copolymer (E/VA) mit der Handelsbezeichnung Mowilith DM 107 der Firma Clariant, welches als Verpackungskleber Verwendung findet, und um ein Poly (2-ethyl-hexyl) acrylat des Kürzels 6T der Firma Herma, einer Basiskomponente von Haftklebern (z.B. „Post It®“).



Poly (2-ethyl-hexyl) acrylat (6T / Herma)

Polyvinylacetat (Mowilith DM 107 / Clariant)

Abb. 27: Polymerstruktur der Modellstörstoffe

Die Modellstörstoffe lagen als anionisch stabilisierte Emulsionen vor. Die anionische Ladung der Emulsionen wurde mittels PE-Titration für Mowilith DM 107 zu ca. 35 mmol/kg bestimmt. Für das Herma 6T wurden 45 mmol/kg gefunden. Diese Ergebnisse können auf einen teilverseiften Zustand der Modellstörstoffe oder auf die Ladung des Emulgators zurückzuführen sein. Der Wert ist aber praktisch relevant, weil er, bedingt durch das angewandte Messverfahren, die nach außen wirksame Ladung der emulgierten Partikel wiedergibt.

5.1.1 Vorversuche zur Ablagerung von Modellstörstoffen mit klebendem Potenzial

Der Kleber mit der Bezeichnung E 115 ist ein weiterer anionisch dispergierter Dispersions-Haftkleber auf Polyacrylat-Basis wie der Kleber Herma 6T. Die Unterschiede im Ablagerungsverhalten zeigen, dass neben der chemischen Natur des Klebstoffes auch seine Dispergierung einen großen Einfluss auf sein Ablagerungspotenzial hat. Die Ergebnisse der Vorversuche zur Ablagerung verschiedener Modellstörstoffe mit klebendem Potenzial sind in Abb. 28 dargestellt.

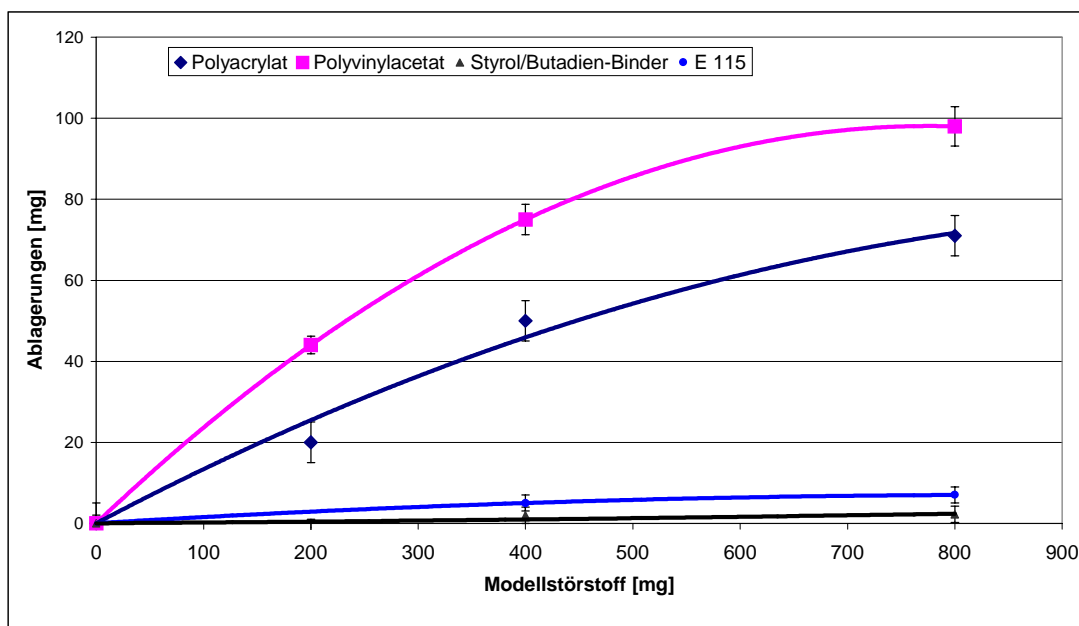


Abb. 28: Vorversuche zur Ablagerung verschiedener Modellstörstoffe mit klebendem Potenzial

Da häufig auch Bestandteile des Papierstrichs als Störstoffe in den Systemen unangenehm auffallen, wurde auch ein gängiger Strichbinder auf Styrol/Butadien-Basis (SB) dem Ablagerungstest unterworfen. Wie Abb. 28 zeigt, wurden hier keine nennenswerten Ablagerungen gefunden. Das bedeutet jedoch nicht, dass der Binder in realen Papierstoffsystemen nicht doch über eine erhebliche Störwirkung verfügen kann. Diese ist offensichtlich jedoch nicht auf eine klebende Natur des Binders selbst zurückzuführen und damit mit der vorliegenden Testmethode nur schwer quantifizierbar.

Wie erwartet, wird eine höhere Ablagerung für größere Mengen eingesetzter Modellstörstoffe gefunden. Um einer realen Belastung nahe zu kommen, wurden in den Versuchen 400 mg otro Störstoff eingesetzt. Dies entspricht einer Belastung von 0,05 %. Diese Größenordnung kommt der durchschnittlichen Belastung eines realen Kreislaufwassers nahe.

Der Styrol/Butadien-Binder und der Haftklebstoff E 115 zeigten keine starke Neigung, sich auf dem Analysator abzulagern. Sie wurden für die weiteren Versuchsreihen nicht mehr herangezogen. Der Unterschied im Ablagerungsverhalten der Klebstoffe E115 und 6T, welche beide auf Polyacrylat basieren, kann über die Oberflächenenergie erklärt werden. Der Kleber 6T hat eine Oberflächenenergie von 19 mN/m (gemessen am festen

Film), E155 liegt bei 51 mN/m. Die Ablagerung auf dem Polyestersieb mit der Oberflächenenergie von 31 mN/m sollte für den Kleber 6T bevorzugt sein, was auch gefunden wurde. Das Polyvinylacetat, dessen Oberflächenenergie von 29 mN/m der des Siebes am nächsten kommt, zeigt auch die größte Ablagerungstendenz, wie in Abb. 28 dargestellt ist, obwohl seine qualitativ beurteilte Klebrigkeit („Tack“) geringer als die des Klebers 6T (Polyacrylat) ist. Dies ist der Fall, da die Glastemperatur des Polyacrylats deutlich niedriger liegt als die des Polyvinylacetats (siehe Tabelle 2). Somit ist das Polyacrylat unter Raumbedingungen fließfähiger, sein Tack ist größer. Offensichtlich ist dieser Tack weniger entscheidend für den Aufbau von Primärablagerungen. Er ist hingegen von Bedeutung bei dem Einbau von Füllstoffen in die Ablagerungen, wie in Abschnitt 7.1 diskutiert wird.

In Abb. 29 ist die Ablagerung der Modellklebstoffe am Polyestersieb gegen ihre Oberflächenenergie aufgetragen. Es ergibt sich eine Kurve mit einem Maximum der Ablagerungen bei der Oberflächenenergie des Siebmaterials. Der große Einfluss der Oberflächenenergie auf die Primäradsorption der Modellklebstoffe wird so deutlich.

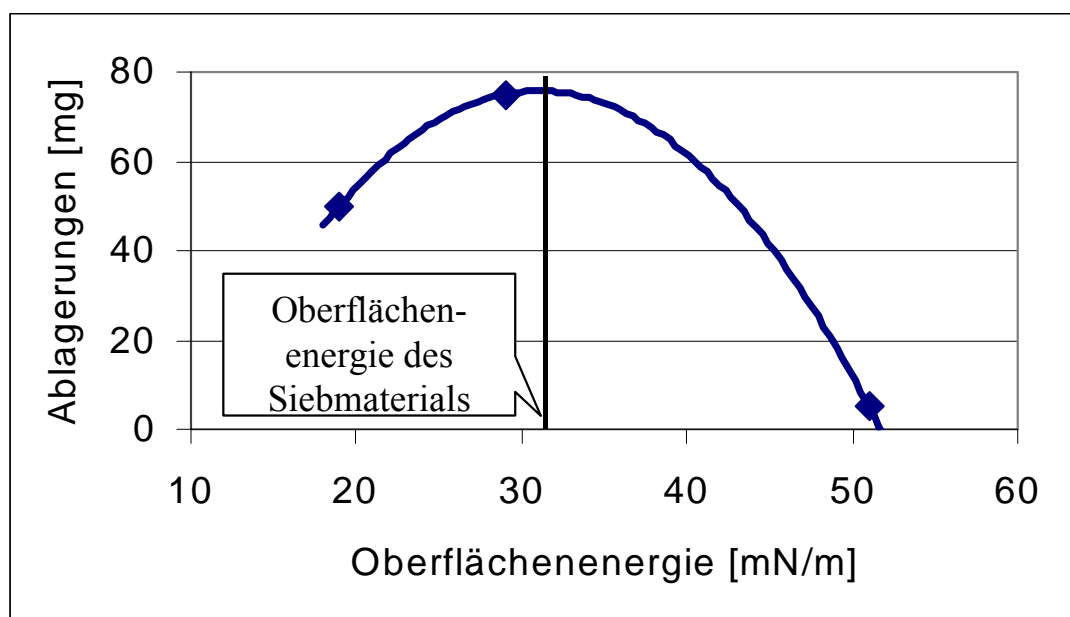


Abb. 29: Ablagerung der Modellklebstoffe auf dem Polyestersieb in Abhängigkeit ihrer Oberflächenenergien

Zur Bestimmung der Oberflächenenergie wurden die zu untersuchenden Klebstoffe mittels eines Laborrakels auf Laborblätter aufgetragen und über Nacht bei 40 °C im

Umluftschrank getrocknet. Der so entstehende feste Klebstofffilm wies eine glatte Oberfläche auf, die für Randwinkelmessungen gut geeignet war.

Abb. 30 zeigt die Ergebnisse der Randwinkelmessung an den beiden in dieser Arbeit eingesetzten Modellstörstoffen im Vergleich zu einigen anderen Klebstoffen, die in dieser Arbeit keine weitere Berücksichtigung fanden. Die Werte beruhen auf Fünffachmessungen, die bereits im Gerät zu den Endergebnissen gemittelt werden.

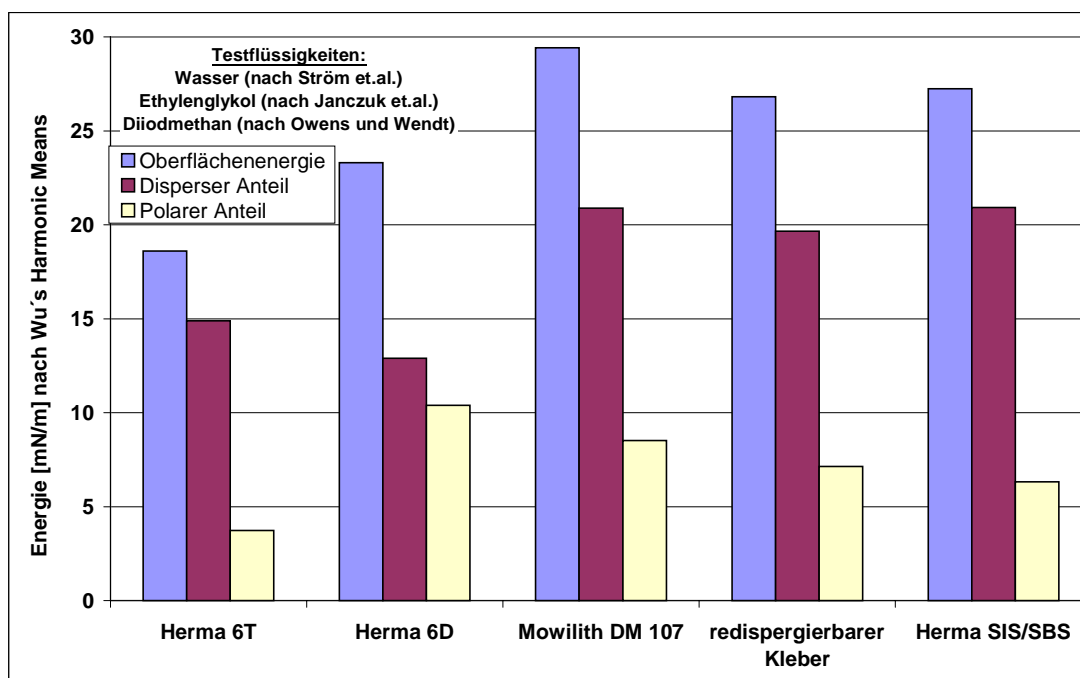


Abb. 30: Oberflächenenergien verschiedener Klebstoffe als Ergebnis einer Randwinkelmessung

Es ist zu erkennen, dass die beiden in der Arbeit eingehender untersuchten Modellklebstoffe Herma 6T (Polyacrylat) und Mowilith DM 107 (Polyvinylacetat) bezüglich ihrer Oberflächenenergien die beiden Extremwerte der untersuchten Klebstoffpalette einnehmen. Die gemessenen Energien liegen im Bereich der für Klebstoffe allgemein erwarteten 20-40 mN/m.

5.1.2 Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen der Klebstoffe

Um weitergehende Informationen über die Natur der Modellklebstoffe zu erhalten, wurden Aufnahmen mit dem Rasterelektronenmikroskop hergestellt. Zu diesem Zweck wurden die Klebstoffdispersionen an der Innenwand von Schnappdeckelgläschen dünn verteilt und die Gläschen in flüssigem Stickstoff schockgefroren. Auf diese Weise sollte

verhindert werden, dass bei einem langsamen Abkühlen die Latextröpfchen zusammenfließen und so eine Filmbildung erfolgen kann. Die schockgefrorenen Proben wurden über Nacht gefriergetrocknet. Die Aufnahmen sind in Abb. 31 und Abb. 32 dargestellt.



Abb. 31: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme von Mowilith DM 107 (Polyvinylacetat)

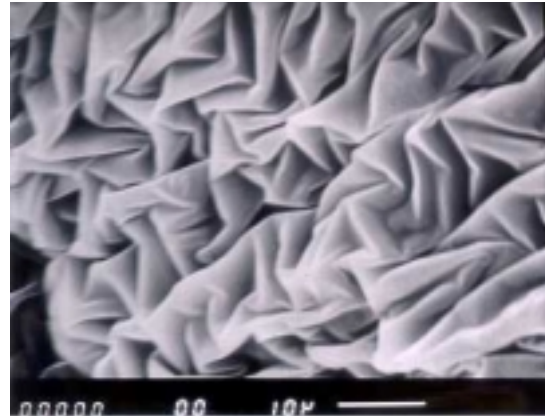


Abb. 32: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme von 6T (Polyacrylat)

In Abb. 31 sind noch einige der kugelförmigen Primärteilchen (rote Kreise) zu erkennen. Viele sind jedoch während des Abkühlungsprozesses schon zu größeren Sekundäraggregaten zusammengefließen. Die Größe der Primärmicellen kann auf ca. 1 μm abgeschätzt werden. Abb. 32 zeigt die Aufnahme der Polyacrylatprobe, die unter denselben Bedingungen hergestellt wurde. Offensichtlich konnte auch die Schockgefrierung die Filmbildung in diesem Fall nicht verhindern. Der Aufnahme nach muss sich der Film bereits während des Einfrierens gebildet haben, da er sich bei der anschließenden Trocknung zusammengezogen zu haben scheint. Eine Aussage über die Größe der Primärteilchen ist hier nicht möglich. Die weniger effektive Schockgefrierung des Polyacrylates im Vergleich zum Polyvinylacetat kann auf die deutlich niedrigere Glasübergangstemperatur dieses Polymers zurückgeführt werden. Tabelle 2 fasst die Eigenschaften der eingesetzten Modellstörstoffe zusammen.

Tabelle 2: Eigenschaften der Modellstörstoffe

	Einheit	Ethylenvinylacetat-Copolymer (E/VA)	2-Ethylhexylacrylat (PAcr)
Oberflächenladung	mmol/kg	- 35	- 45
Oberflächenenergie	mN/m	18,6	29,4
polarer Anteil	mN/m	3,7	8,5
disperser Anteil	mN/m	14,9	20,9
Glastemperatur	°C	3	- 38 bis - 40
Viskosität	mPa s	2500-6500	3000-4000

5.2 Optimierung der Versuchsparameter für die Ablagerungsversuche am rotierenden Sieb

5.2.1 Einfluss der Salzkonzentration auf die Ablagerungsneigung

Die Ablagerungsneigung von klebenden Verunreinigungen hängt auch von der Stabilität der sie dispergierenden Hülle ab. Diese wiederum ist abhängig von der Salzkonzentration des sie umgebenden Mediums. Die Ablagerung der Modellstörstoffe wurde daher bei verschiedenen Elektrolytkonzentrationen (Leitfähigkeiten, eingestellt durch Zugabe von NaCl) bestimmt (siehe Abb. 33). Als Maß für die Ablagerungsneigung wird jeweils angegeben, wie groß der Anteil des emulgierten Klebstoffes war, der sich auf dem Adsorber unter Standardmessbedingungen abgelagerte.

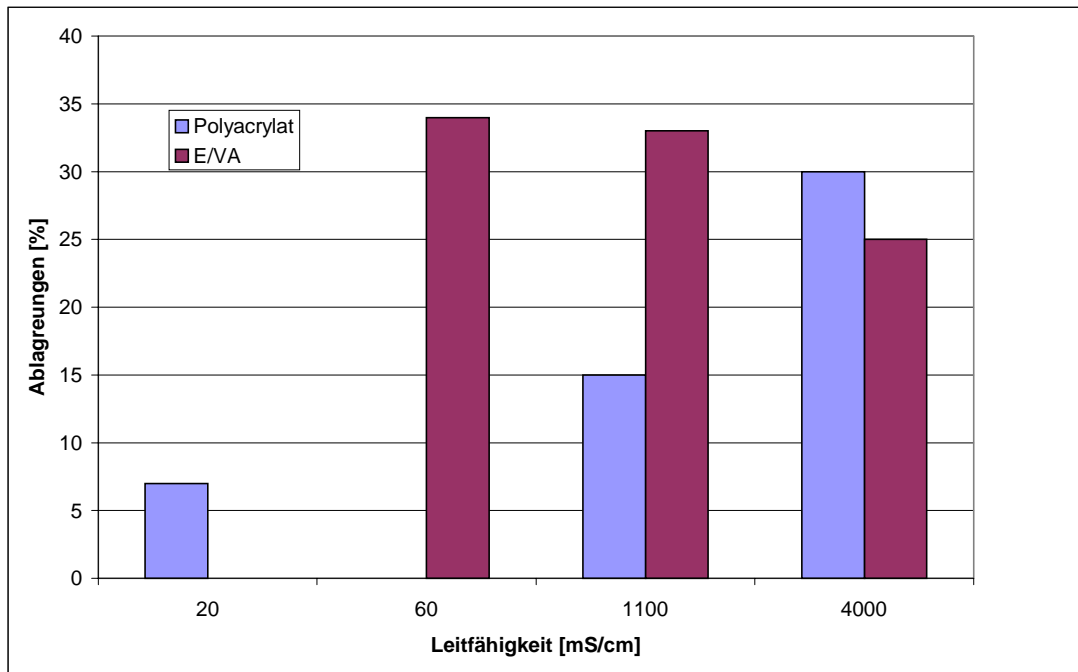


Abb. 33: Einfluss der Salzkonzentration auf die Ablagerungsneigung der Modellklebstoffe

Abb. 33 zeigt, dass sich die beiden Modellklebstoffe sehr verschieden gegenüber variierenden Salzgehalten verhalten. Die Wirkung des erhöhten Salzgehaltes liegt prinzipiell in einer Destabilisierung der Emulgatorhülle. Die des Polyacrylats ist offensichtlich anfällig gegenüber hohen Salzkonzentrationen, die des Polyvinylacetates scheint sich durch eine höhere Leitfähigkeit in der Umgebung eher zu stabilisieren. Über die chemische Natur der Emulgatorsysteme war nichts bekannt, so dass keine weitergehenden Aussagen über ihr Verhalten getroffen werden können.

Den Zusammenhang der Leitfähigkeit mit der eingesetzten Menge NaCl zeigt Abb. 34.

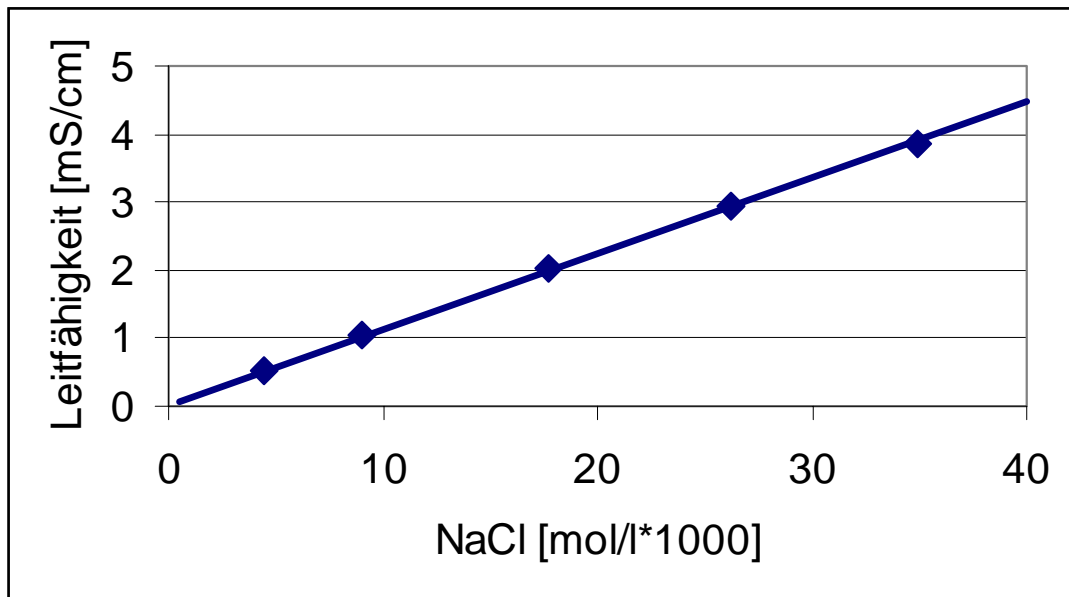


Abb. 34: Abhängigkeit der Leitfähigkeit von der eingesetzten Menge Natriumchlorid

Als Kompromiss zwischen der maximalen Störstoffablagerung und einer gewissen Realitätsnähe wurden die folgenden Versuche der Ablagerung von E/VA bei 1,1 mS/cm und für das Polyacrylat bei 4 mS/cm durchgeführt. Die Leitfähigkeit typischer Kreislaufwässer liegt bei ca. 1-4 mS/cm.

5.2.2 pH-Abhängigkeit der Adsorption

Auch die pH-Abhängigkeit der Adsorption am Sieb wurde für die beiden Modellstörstoffe bestimmt. In Abb. 35 ist die Adsorption am Sieb bezogen auf die eingesetzte Menge Modellstörstoff dargestellt.

Die Ablagerungstendenz beider Modellstörstoffe nimmt mit steigendem pH-Wert ab. Dies liegt daran, dass die Dissoziation der Carboxylgruppen (im Polymer bzw. im Emulgator der Dispersion) gefördert wird. Die Adsorptionsneigung sinkt mit der Solvation (steigender pH-Wert). Das E/VA zeigt hierbei eine stärkere Ablagerungsneigung als das Polyacrylat.

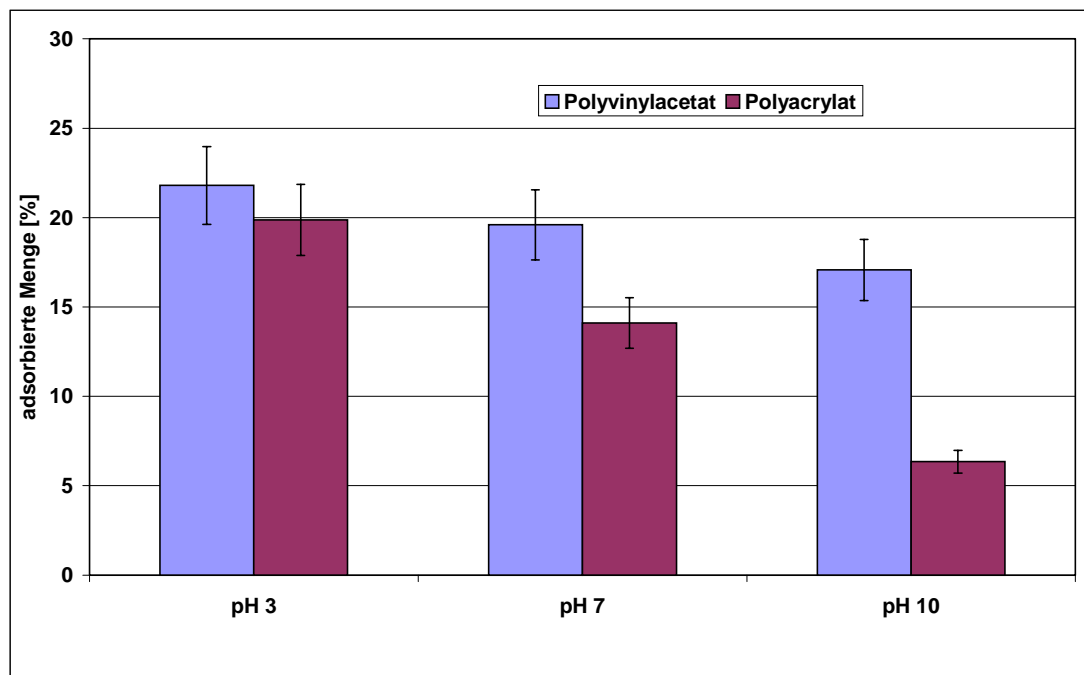


Abb. 35: Adsorption der Modellstörstoffe am Polyestersieb als Funktion des pH-Wertes

Die Prüfbedingungen wurden auf pH 7 festgelegt, was dem pH-Wert in Praxiswässern bei der inzwischen üblichen neutralen Fahrweise entspricht.

5.2.3 Temperaturabhängigkeit der Adsorption

Die Temperaturabhängigkeit der Adsorption am Sieb wurde für die beiden Modellstörstoffe ebenfalls bestimmt. In Abb. 36 ist die Adsorption am Sieb bezogen auf die eingesetzte Menge Klebstoff (400 mg Modellstörstoff) dargestellt. Für das Polyacrylat ist die Adsorption am Sieb von der Temperatur weitgehend unabhängig. Für das E/VA steigt die Adsorption am Sieb mit steigender Temperatur deutlich an. Der Grund kann eventuell in der Viskosität der Polymere liegen. Für das E/VA nimmt die Viskosität der Dispersionströpfchen mit steigender Temperatur wohl ab und damit deren Deformierbarkeit zu, für das Polyacrylat scheint sich diese in dem betrachteten Temperaturbereich nicht stark zu verändern. Die Prüfbedingungen wurden auf eine Temperatur von 45 °C festgelegt.

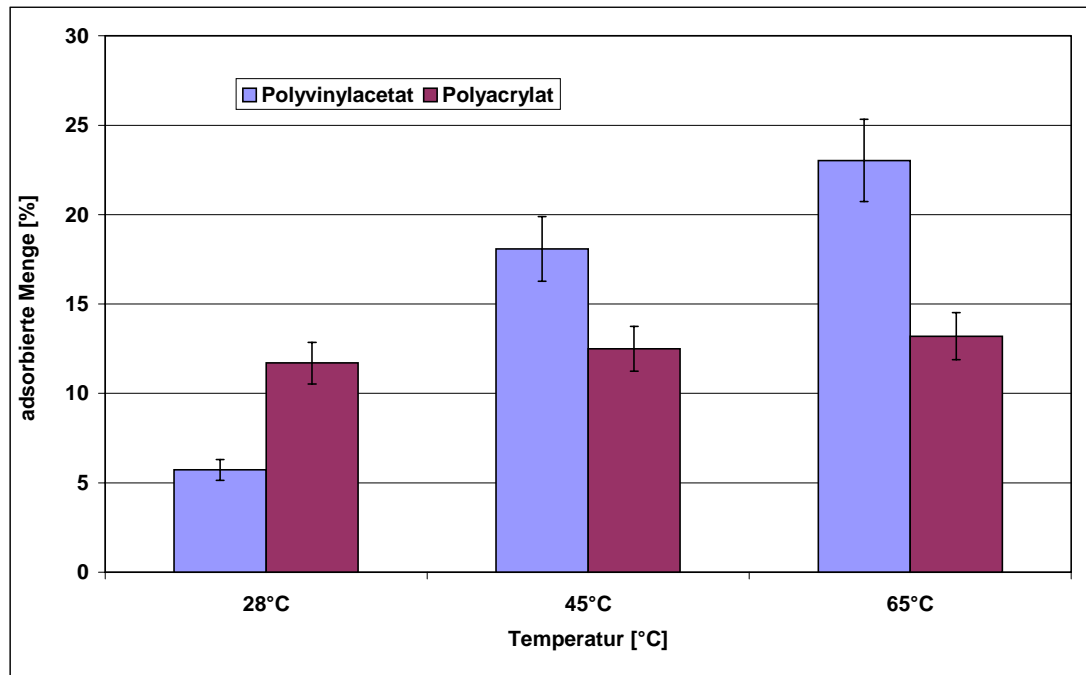


Abb. 36: Adsorption der Modellstörstoffe am Polyestersieb als Funktion der Temperatur

Nach den vorliegenden Daten lässt sich die Temperaturabhängigkeit möglicherweise durch folgende Formel beschreiben:

$$\text{Adsorbierte Menge} = A + \exp\left(\frac{B}{T - T_g}\right)$$

Gleichung 8: Temperaturabhängigkeit der Adsorption

Dies wird durch die in Gleichung 8 beschriebene und in Abb. 37 dargestellte Funktion nahegelegt. Dabei fällt allerdings ein Datenpunkt nicht in diese Gesetzmäßigkeit, dieser entspricht der geringsten gemessenen Adsorptionsmenge und ist dementsprechend mit einem großen Messfehler behaftet.

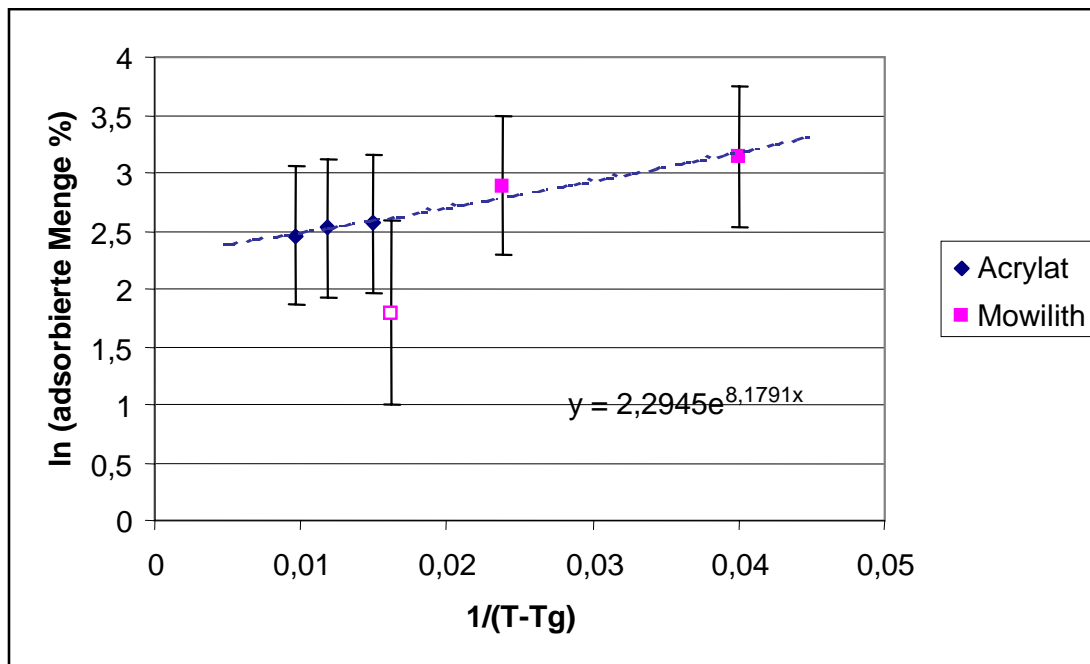


Abb. 37: Darstellung der allgemeinen Temperaturabhängigkeit der Adsorption

5.2.4 Abhängigkeit von der Rührintensität und der Rotationsgeschwindigkeit des Analysators mit Rotierendem Sieb (ARS)

In Abb. 38 ist die Abhängigkeit der Adsorption am Polyestersieb von der Scherung dargestellt. Das Rad, auf dem das Polyestersieb aufgespannt war, hatte bei dem Test folgende Geschwindigkeiten: 30 UpM (Umdrehungen pro Minute), 15 UpM und 0,07 UpM. Die Rührgeschwindigkeiten betrugen 500 UpM und 300 UpM. Die Kombinationen, in denen die Rührer- und Radgeschwindigkeiten angewendet wurden, sind ebenfalls in Abb. 38 dargestellt. Das Resultat des Versuches ist, dass mit steigender Scherung (steigende Rührer- und Radgeschwindigkeiten) die Polymere E/VA und Polyacrylat, die als Dispersionen vorlagen, stärker abgelagert wurden. Die Leitfähigkeit betrug hier bei allen Versuchen 4 mS/cm.

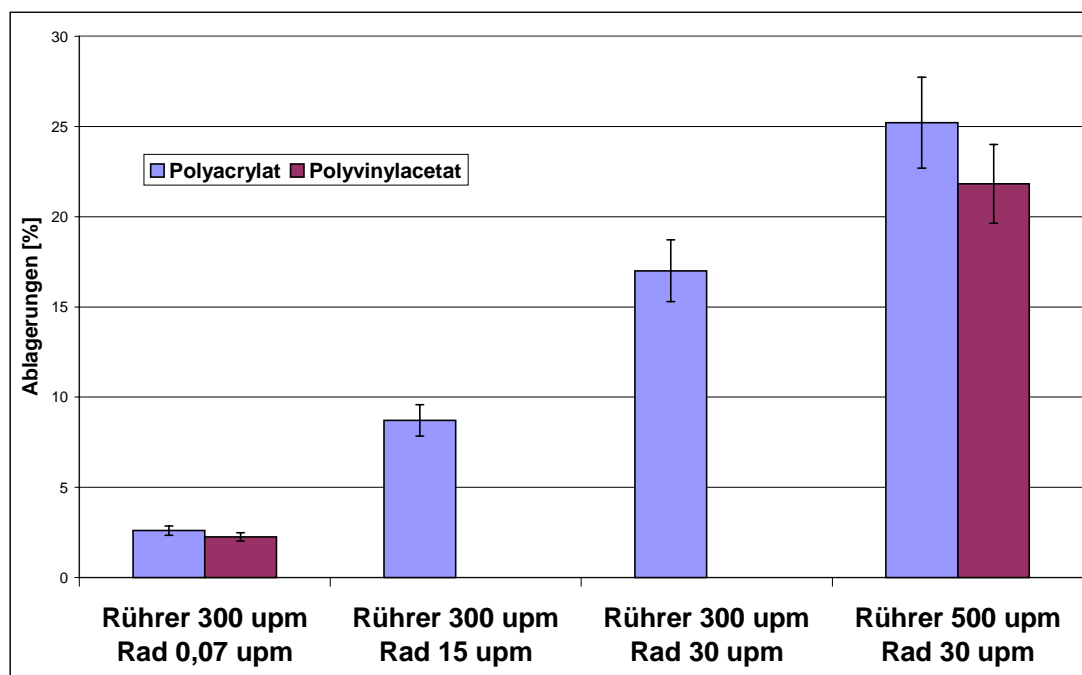


Abb. 38: Abhängigkeit der Adsorption am Sieb von der Rührgeschwindigkeit und der Rotationsgeschwindigkeit des Rades (Scherung)

Die Prüfbedingungen wurden für die Scherung auf 300 UpM für den Rührer und auf 30 UpM für das Rad festgelegt. Eine höhere Rührergeschwindigkeit war apparativ nicht praktikabel.

5.3 Vorbereitende Arbeiten zur Adsorption an kationischen Zellstoffen^{82,83}

Die Ethylen/Vinylacetat-Copolymer-Dispersion wurde mit verschiedenen direkt kationisierten Zellstoffen mit variierendem Kationisierungsgrad versetzt. Anschließend wurden die Zellstoffe über ein Papiermaschinensieb abgetrennt. Die Adsorption wurde über Trübung und den Eindampfrückstand des Filtrates verfolgt. Die daraus errechneten adsorbierten Störstoffmengen sind für E/VA in Abb. 39 dargestellt. In der Legende bedeuten die Nummern nach den Zellstoffen den Umfang der Kationisierung mit GMAC in mmol/kg Gesamtstickstoffgehalt.

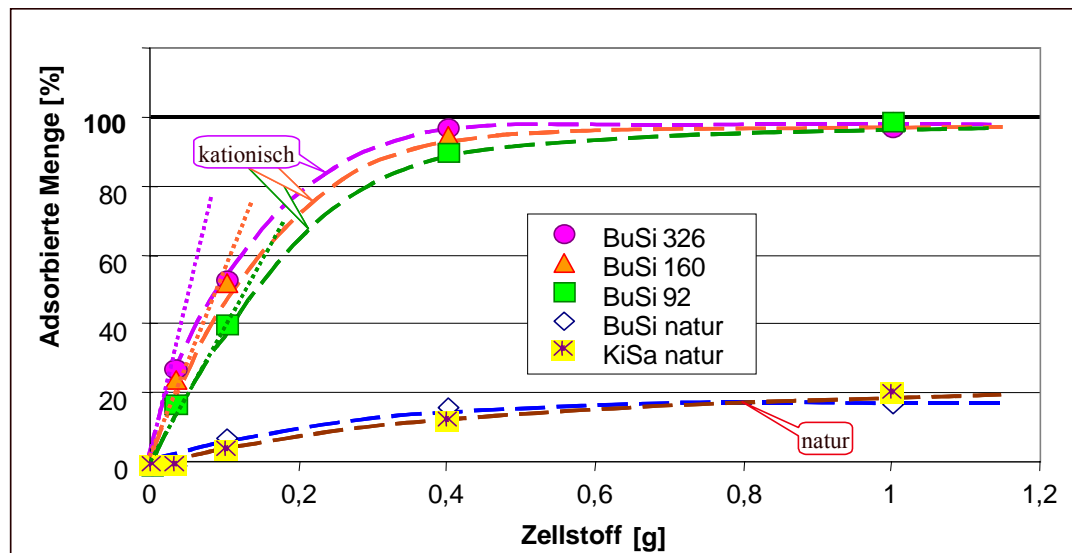


Abb. 39: Gemessene Adsorptionskurven: Ethylen - Polyvinylacetat an modifizierten Zellstoffen
(BuSi: Buchensulfitzellstoff, KiSa: Kiefernulfatzellstoff)

Es wurde gefunden, dass E/VA aus der ursprünglichen Suspension vollständig an die direkt kationisierten Zellstoffe adsorbiert, wenn diese in genügender Menge vorliegen. Die spezifische Adsorptionsleistung steigt hier mit der kationischen Ladung. Die ermittelten Mengen an kationischen Zellstoffen für die vollständige Beseitigung der verwendeten Klebstoffe wurden bei der nun folgenden Störstoffentfernung, die über die Adsorption am Sieb gemessen wurde, berücksichtigt.

Diese Messungen beziehen sich auf die gesamte adsorbierbare Menge an Modellstörstoff, sie liefern aber keine direkte Aussage über das klebende Restpotenzial. Dieses muss getrennt ermittelt werden.

6 Einsatz von Störstofffängern zur Beseitigung von Modellstörstoffen mit klebendem Potenzial

6.1 Störstoffentfernung

Zur Störstoffentfernung mit modifizierten Zellstoffen wurde eine Dispersion der Modellstörstoffe E/VA oder Polyacrylat vorgelegt.

Im ersten Schritt der Messung der Störstoffentfernung wurden nun die Modellstörstoffdispersionen mit den modifizierten Zellstoffen in einem Fließbett zwei Stunden bei Zimmertemperatur unter Rühren in Kontakt gebracht. Danach wurden die Zellstoffe durch eine Papier- bzw. eine Siebfiltration entfernt. Das Störstoffpotenzial des Filtrates nach der Behandlung bzw. der Dispersionen ohne vorhergehende Behandlung wurde dann in einem zweiten Schritt über eine Adsorption am rotierenden Sieb gemessen. Die Auswertung erfolgte gravimetrisch.

Die Bedingungen der Versuche sind in Tabelle 3 aufgeführt.

Tabelle 3: Parameter der Adsorptionsversuche

Leitfähigkeit	1,1 mS/cm für Polyvinylacetat 4,0 mS/cm für Polyacrylat
Temperatur	45 °C
Zeit	2 h
Rotation Rad	30 UpM
Rotation Rührer	300 UpM
PH	7
Menge Störstoff	400 mg otro (0,05 %)
Menge Störstofffänger	13 g otro (Stoffdichte: 1 %)

6.2 Adsorption an kationischen Zellstoffen

Die Eigenschaften der als Störstofffänger eingesetzten kationischen Zellstoffe sind in Tabelle 4 zusammengestellt:

Tabelle 4: Eigenschaften der kationischen Zellstoffe

Bezeichnung	Gesamtstickstoffgehalt (nach Kjeldahl) [mmol/kg]*	Kationische Ladung (Methylorangeadsorption) [mmol/kg]	Kationische Oberflächenladung (PET) [mmol/kg]
GMAC niedrig	69	6	1
GMAC mittel	79	10	2
GMAC hoch	142	37	6
Graft niedrig	242	13	2
Graft mittel	631	77	17
Graft hoch	910	89	31
Quab 342 niedrig	39	25	12
Quab 342 mittel	55	19	17
Quab 342 hoch	73	21	12

(*1 mmol/kg entspricht etwa $1,6 \cdot 10^{-4}$ mol pro mol Anhydroglucoseeinheiten)

Es fällt auf, dass die gefundene Oberflächenladung der mit Glycidyl-dimethyldodecylammoniumchlorid (Quab 342) kationisierten Zellstoffe nicht mit dem Gesamtstickstoffgehalt korreliert. Dies liegt an den jeweils eingesetzten Untersuchungsmethoden: Während die Gesamtstickstoffanalyse nach Kjeldahl den Stickstoff durch komplettes Auflösen der derivatisierten Cellulose mit konzentrierter Schwefelsäure freisetzt, vertraut die Ladungsbestimmung durch Methylorangeadsorption bzw. durch PE-Titration auf eine Wechselwirkung des Reagenzes mit

der Oberfläche. Für das langkettige, hydrophobe Derivat ist eine schlechtere Wechselwirkung mit dem Reagenz zu erwarten, so dass die Ergebnisse mit einem größeren prinzipiellen Fehler behaftet sein können.

Die folgenden Abbildungen geben das Potenzial der auf drei verschiedene Weisen verschieden hoch kationisierten Eukalyptussulfitzellstoffe zur Adsorption der beiden Modellstörstoffe wieder. Abb. 40, Abb. 41 und Abb. 42 zeigen die nach der Behandlung mit den jeweiligen kationischen Zellstoffen noch verbleibende Störstoffmenge, die sich am Polyestersieb ablagert. Natürlich spielt bei Bestimmungen dieser Art auch die systembedingte Wiederfindungsrate eine Rolle. Der ARS kann nur den Bestandteil der eingesetzten Modellklebstoffe detektieren, der sich aufgrund seines klebenden Potenzials an dem Analysesieb ablagert. Der Anteil der Modellklebstoffe, der am Störstofffänger adsorbiert, ist auch nicht zwangsläufig mit dem Anteil gleichzusetzen, der sich am Sieb ablagert. Sowohl von der Menge als auch von der Art der Ablagerungen können sich Unterschiede ergeben. So wäre es denkbar, dass der längerkettige Anteil der Modellverbindung eine erhöhte Affinität zu dem Sieb und der kürzerkettige zu dem Störstofffänger haben kann. Hauptfaktoren sind die Ladungs- und die Oberflächenenergieverhältnisse von Adsorber und Adsorbat.

Die Ergebnisse der Ablagerungsversuche nach Behandlung mit verschiedenen stark mit Glycidyltrimethylammoniumchlorid (GMAC) kationisierten Zellstoffen sind in Abb. 40 zusammengefasst.

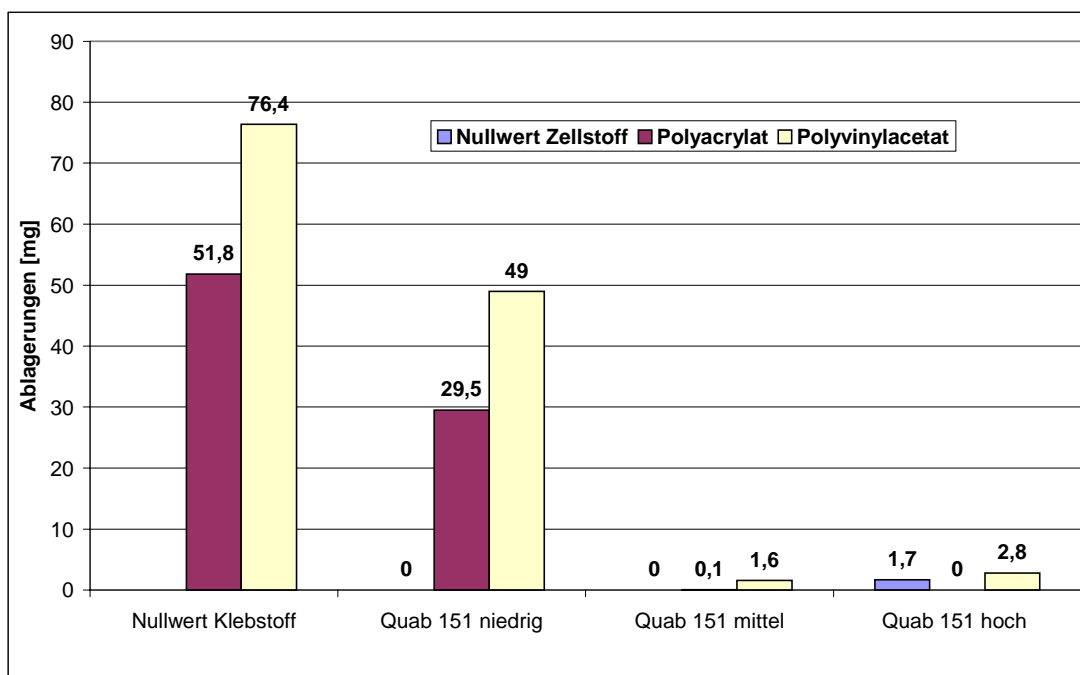


Abb. 40: Adsorption von Modellstörstoffen am Polyestersieb nach Behandlung mit mittels Glycidyltrimethylammoniumchlorid kationisierten Zellstoffen

Die mit Glycidyltrimethylammoniumchlorid kationisierten Zellstoffe adsorbieren beide Modellstörstoffe gut. Die Adsorption beider Modellstörstoffe an die Zellstoffe steigt mit den Kationisierungsgrad. Die durch den niedrig kationisierten Zellstoff angebotene Ladung ist nicht ausreichend, um das System komplett zu reinigen.

Der gepfropfte Zellstoff zeigt ebenfalls eine gute Eignung als Störstofffänger, wie in Abb. 42 dargestellt ist. Trotz höherer Ladung entfernt er beide Modellstörstoffe aber schlechter als die mit GMAC kationisierten Zellstoffe (Abb. 41).

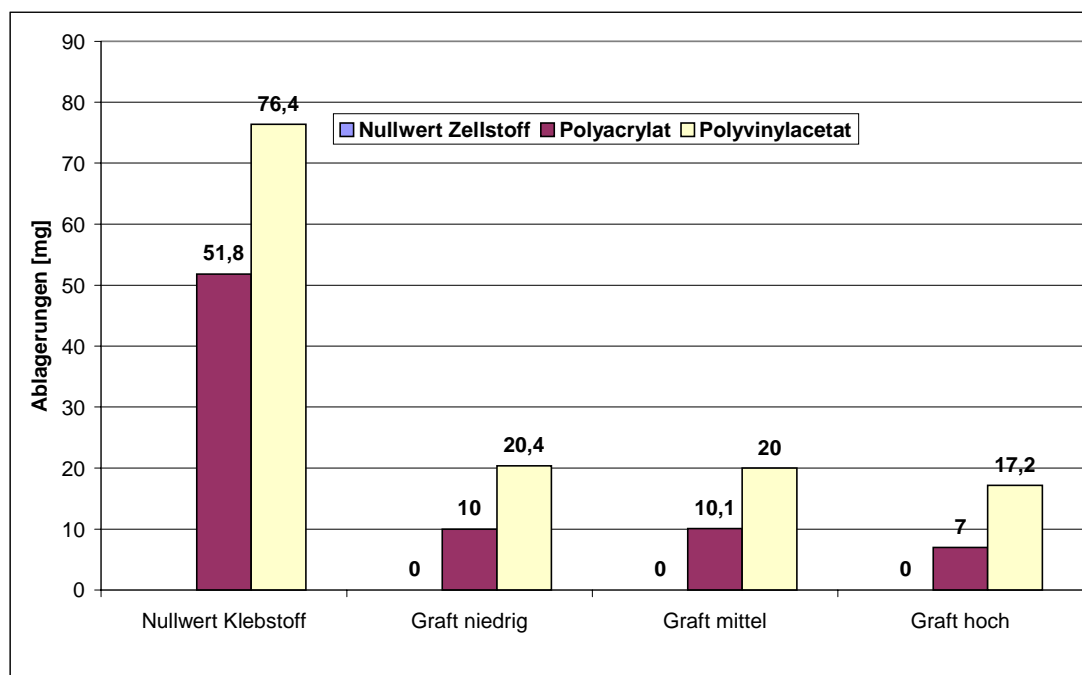


Abb. 41: Adsorption von Modellstörfstoffen am Polyestersieb nach Behandlung mit kationisch gepfropften Zellstoffen

Die schlechteste Adsorptionsfähigkeit gegenüber den Modellstörfstoffen zeigen die mit Glycidyl dimethyldodecylammoniumchlorid kationisierten Zellstoffe, wie Abb. 42 zu entnehmen ist. Der Rest an ablagerungsfähigem Polyvinylacetat steigt mit stärkerer Störfstofffänger-Behandlung sogar an.

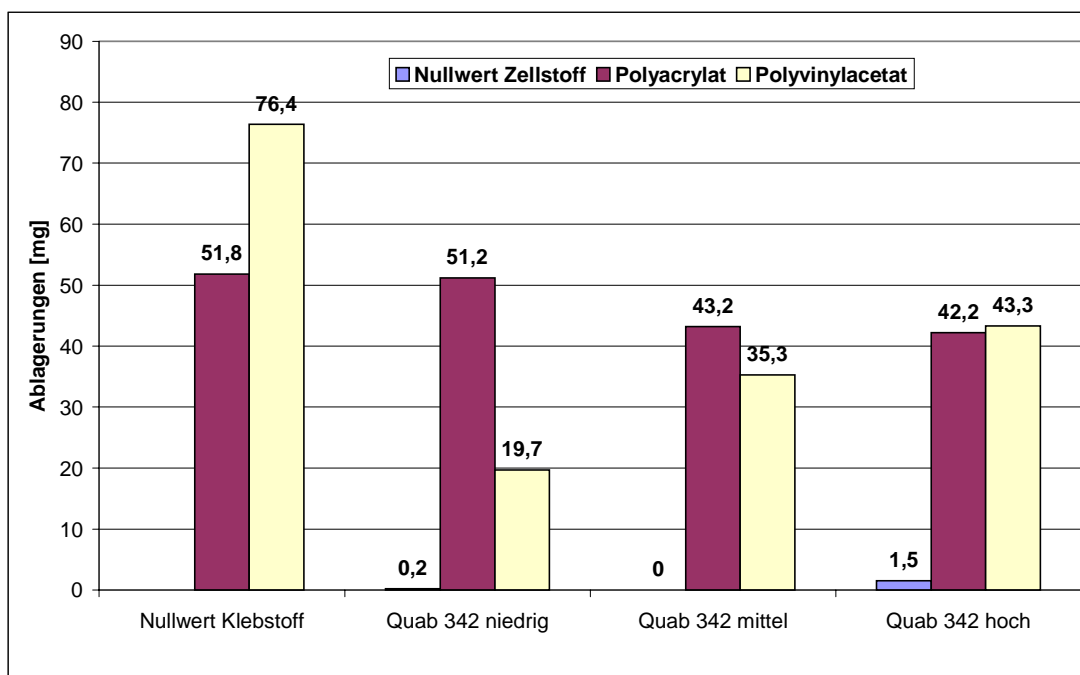


Abb. 42: Adsorption von Modellstörstoffen am Polyestersieb nach Behandlung mit Glycidyltrimethylammoniumchlorid kationisierten Zellstoffen

6.3 Kationisierte Regeneratcellulose (Cellcat®) als Störstofffänger

Das industriell hergestellte kationische Celluloseprodukt Cellcat® der Firma Cellcat / Hallein besteht aus wasserunlöslichen, mikrofeinen kationischen Zellstoffpartikeln und wird bei der Papierproduktion als Retentionshilfsmittel und zur Störstofffixierung eingesetzt.⁸⁴ Es adsorbiert beide Modellstörstoffe sehr gut, wie in Abb. 43 dargestellt ist, bildet mit Polyacrylat jedoch klebrige Klumpen (Abb. 44).

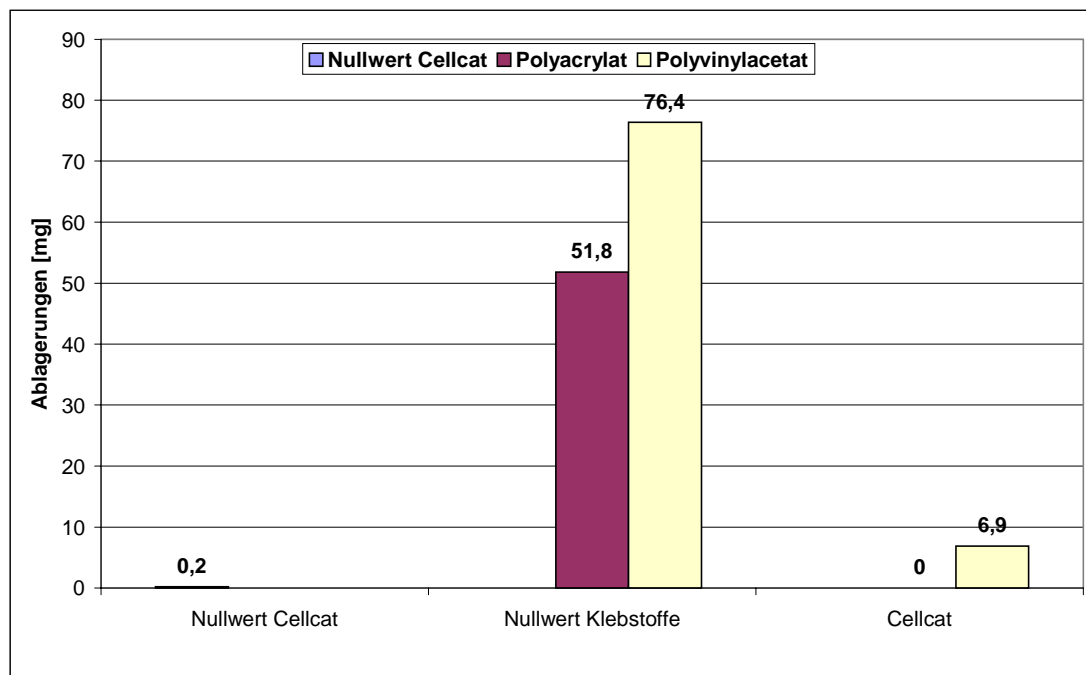


Abb. 43: Adsorption von Modellstörfstoffen am Polyestersieb nach Behandlung mit Cellact®



Abb. 44: Klumpenbildung bei der Adsorption von Polyacrylat an Cellcat® (links) im Vergleich zu der Adsorption von Polyvinylacetat (rechts)

Untersuchungen zur Störfstoffverminderung durch kationische Zellstoffe in Gegenwart von Füllstoffen folgen unter Kapitel 7.3.

6.4 Adsorptionswirkung von Mischungen aus unbehandelten und kationisierten Zellstoffen

Wie beschrieben kann eine komplette Umstellung der Papierherstellung auf kationischen Zellstoff nicht das Ziel eines großtechnischen Einsatzes kationischer Zellstoffe sein. Die Herstellungskosten für den derivatisierten Zellstoff sowie die Umstellung der bewährten Hilfsmittelsysteme wären ökonomisch nicht sinnvoll. Daher wurde untersucht, inwieweit eine Beimengung von kationischem Zellstoff zu dem unbehandelten Zellstoff erfolgreich in der Bekämpfung von anionischen Störstoffen ist. Es wurde ein mittelstark mit Glycidyltrimethylammoniumchlorid kationisierter Zellstoff beigemischt, der für sich ein vollständiges Unterdrücken der Ablagerungen von Modellstörstoffen bewirken kann, wie in Kapitel 6.2 dargestellt.

In Abb. 45 und Abb. 46 ist die Adsorption der Modellstörstoffe von Zellstoffsystemen mit verschieden hohem Anteil an kationisch derivatisiertem Zellstoff dargestellt.

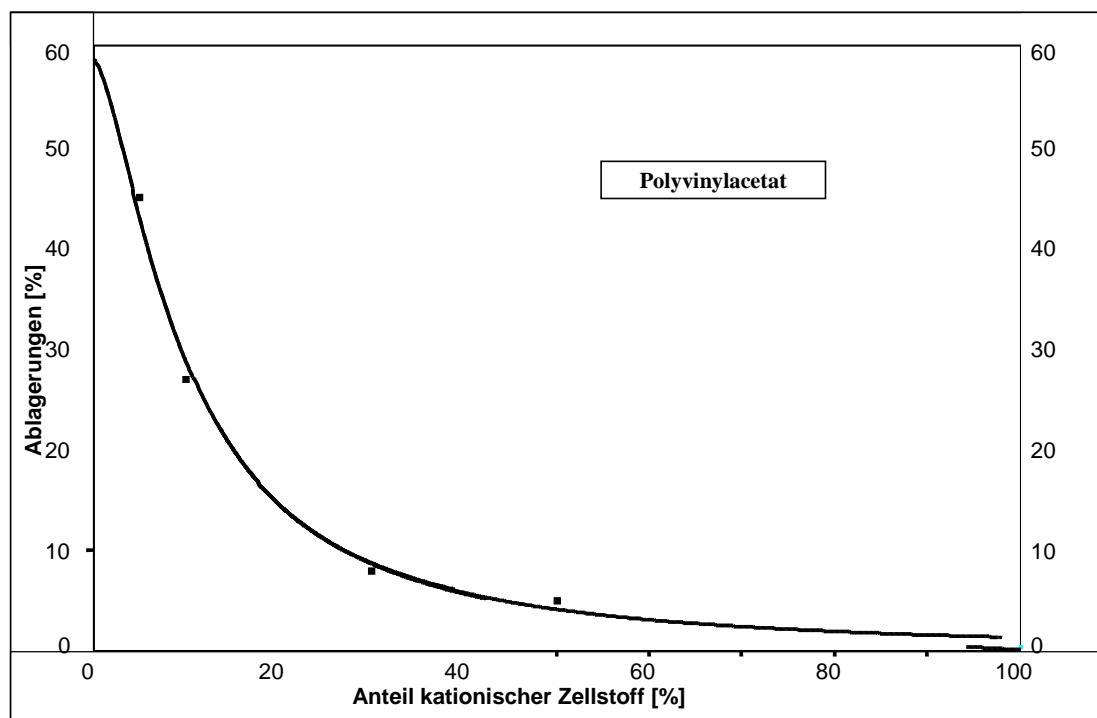


Abb. 45: Adsorption von Polyvinylacetat an Zellstoffsysteme mit variierendem Anteil an kationischem Zellstoff dargestellt über die Adsorption der Reststörstoffe am Sieb [% Einsatzmenge Klebstoff]

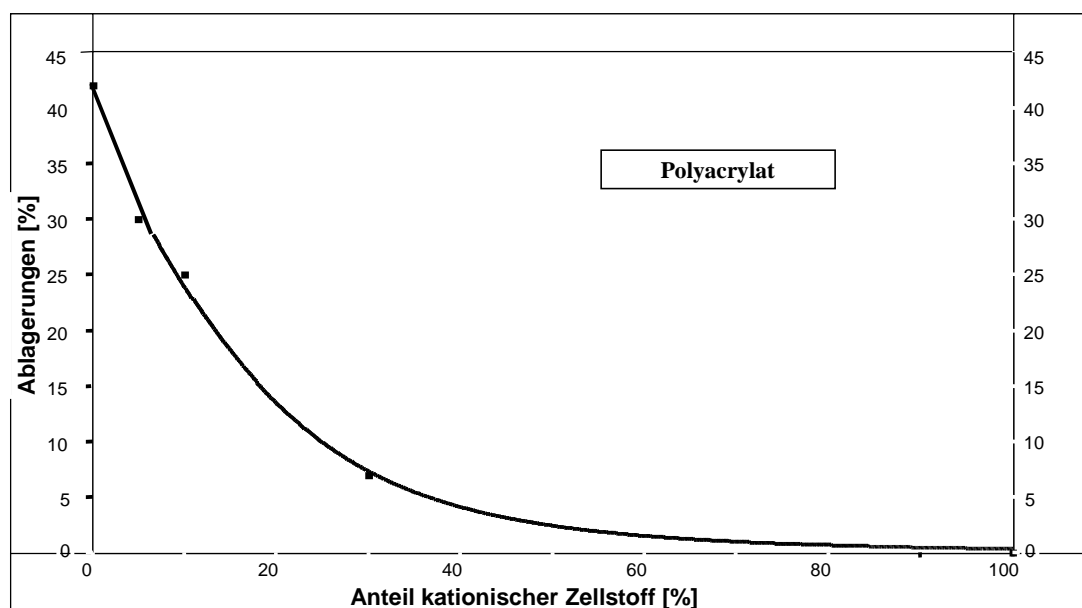


Abb. 46: Adsorption von Polyacrylat an Zellstoffsysteme mit variierendem Anteil an kationischem Zellstoff dargestellt über die Adsorption der Reststörstoffe am Sieb [% Einsatzmenge Klebstoff]

Es zeigt sich, dass eine Reduzierung des klebenden Anteils der eingesetzten Modellstörstoffe auf unter 10 % je nach Modellstörstoff eine Beimengung von ca. 20-25 % des kationischen Zellstoffs benötigt. Dies ist voraussichtlich für einen ökonomischen Einsatz zu viel. Wie schon die Untersuchungen mit dem reinen kationischen Zellstoff als Störstofffänger belegten, ist seine Wirksamkeit zur Adsorption gegenüber dem Polyacrylat besser, was auf die höhere negative Ladung dieses Modellklebstoffes zurückgeführt werden kann.

6.5 Kationische Cellulosen als Filtermaterialien

Aus diesem Grund sollte getestet werden, ob die kationischen Cellulosen eine Anwendung z.B. als Filtermaterialien finden können. Es wurde dazu untersucht, ob auch kurze Kontaktzeiten ausreichen, um die Modellklebstoffe an die modifizierten Zellstoffe zu binden.

Zu diesem Zweck wurde ein Filterkuchen der fein verteilten kationischen Zellstoffe erstellt und in eine mit einem engen Drahtgitter besetzte Nutsche gegeben. Die Zellstoffmenge betrug in allen Versuchen 13 g, wie in den Adsorptionsversuchen mit dem ARS. Die Dimensionen des Filterkuchens waren 10 cm im Radius und 1,5 cm

in der Höhe. Es wurden die Zellstoffe „Graft hoch“ und „GMAC mittel“ getestet, die in Tabelle 4 beschrieben sind. Beide Zellstoffe verringern das klebende Potenzial der Modellsubstanz bei einer Anwendung im Fließbett auf annähernd Null.

Die Klebstoffsuspension (400 mg Polyacrylatdispersion 6T in 800 ml Wasser) wurde auf 45 °C erhitzt, der pH-Wert auf 7 und die Leitfähigkeit auf 4 mS/cm eingestellt.

Die Suspension wurde anschließend durch den Filterkuchen im Wasserstrahlvakuum filtriert und das Filtrat dem Ablagerungstest unterzogen wie unter Kapitel 5 beschrieben.

Die Ergebnisse dieser Versuche sind in Abb. 47 dargestellt.

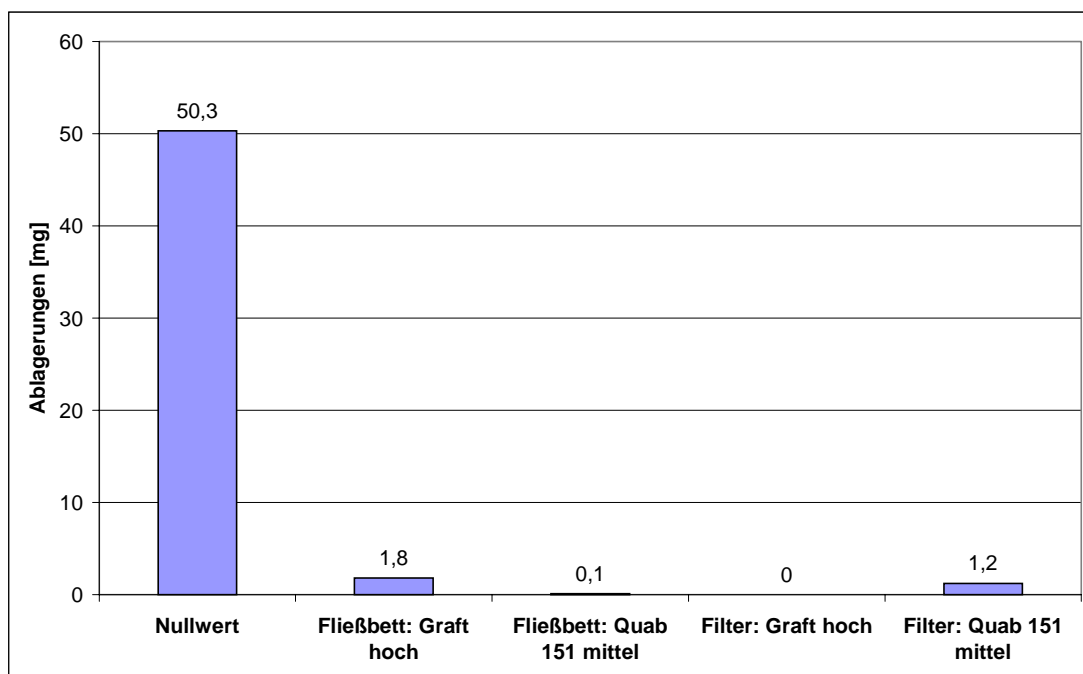


Abb. 47: Ablagerung von Polyacrylat am Polyestersieb nach Passieren von Filtern aus kationischen Cellulosen

Nach Abb. 47 sind die kationischen Cellulosen in der Lage, auch innerhalb kurzer Zeit die Modellklebstoffe zu adsorbieren und aus dem System zu entfernen. Die Filtration durch den Filterkuchen dauerte unter Wasserstrahlvakuum nur etwa zwei Minuten. Die trübe Klebstoffdispersion war nach der Filtration durch den kationisch gepfropften Zellstoff optisch klar, Filtration durch den direktkationisierten Zellstoff ergab ebenfalls eine sichtbare Klärung. Ein Einsatz als Filtermaterial zum Entfernen von Störstoffen aus

den Kreislaufwässern von Papiermaschinen ist nach diesen Vorversuchen gut denkbar, konnte aber im Rahmen dieser Arbeit nicht weiter verfolgt werden. Eine Regeneration des Filtermaterials scheint aufgrund der stabilen adsorptiven Bindung der Störsubstanzen (siehe Kapitel 8) nicht möglich zu sein. Eine Entsorgung durch Verbrennen mit dem Nebeneffekt der Gewinnung thermischer Energie ist bei dem Cellulosematerial ohne weiteres durchführbar.

6.6 Ladungsbilanzen der Systeme mit kationischen Zellstoffen

Um einen besseren Überblick über die Leistungsfähigkeit der getesteten Störstofffängersysteme zu gewinnen und um eine Grundlage für die Erstellung neuer Systeme zu erhalten, wurde eine Ladungsbilanz einiger getesteter Systeme aufgestellt.

Abbildung Abb. 48 stellt das verbleibende Ablagerungspotenzial, das nach Behandlung von mit GMAC kationisierten Zellstoffen gefunden wurde, der im System vorliegenden Gesamt-Nettoladung gegenüber. Berücksichtigt wurden die kationischen und anionischen Gruppen des Zellstoffs und die durch die Modellstörstoffe eingebrachte negative Ladung. Die Variation der Nettoladung erfolgte über die angebotene Menge an Zellstoff.

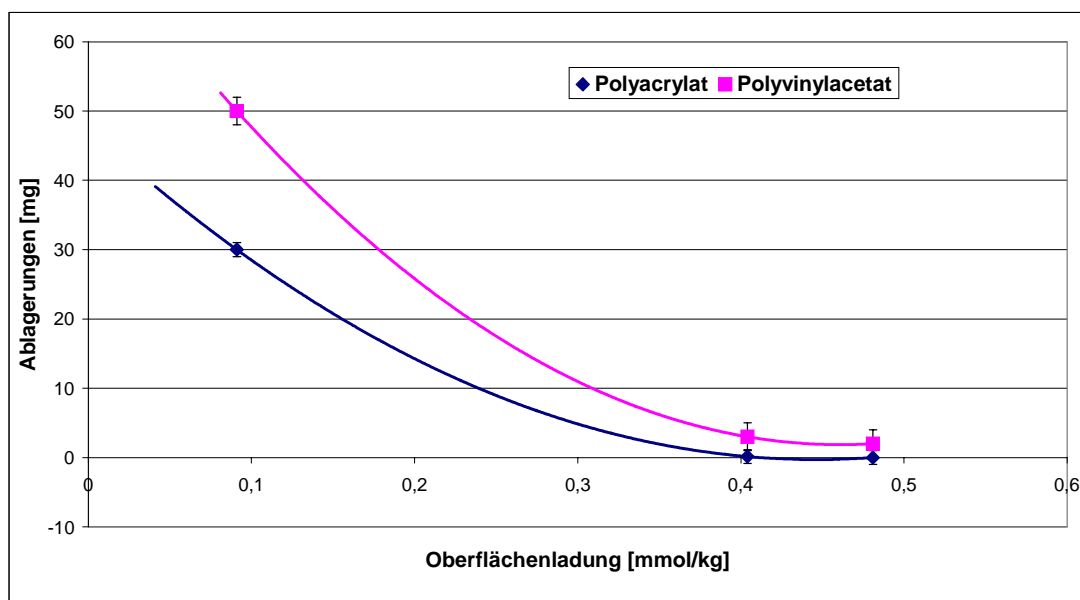


Abb. 48: Ladungsbilanz des Systems Störstoff / kationischer Zellstoff
(Glycidyltrimethylammoniumchloridzellstoff)

Die Abbildung zeigt einen Abfall der Ablagerungen bei steigender Nettooberflächenladung. Eine weitere Erhöhung der angebotenen Ladung über 0,3 mmol/kg bzw. 0,4 mmol/kg zeigt keinen großen Effekt. Polyacrylat wird von geringeren Mengen an kationischer Ladung aus dem System entfernt als Polyvinylacetat.

Abb. 49 gibt eine vergleichbare Aussage über den Einsatz von kationisch gefropftem Zellstoff. Es zeigt sich, dass im System ein geringer Überschuss an positiven Ladungen (in diesem Fall ca. 0,1 mmol/kg) vorhanden sein muss, damit die Klebstoffteilchen vollständig adsorbiert werden können.

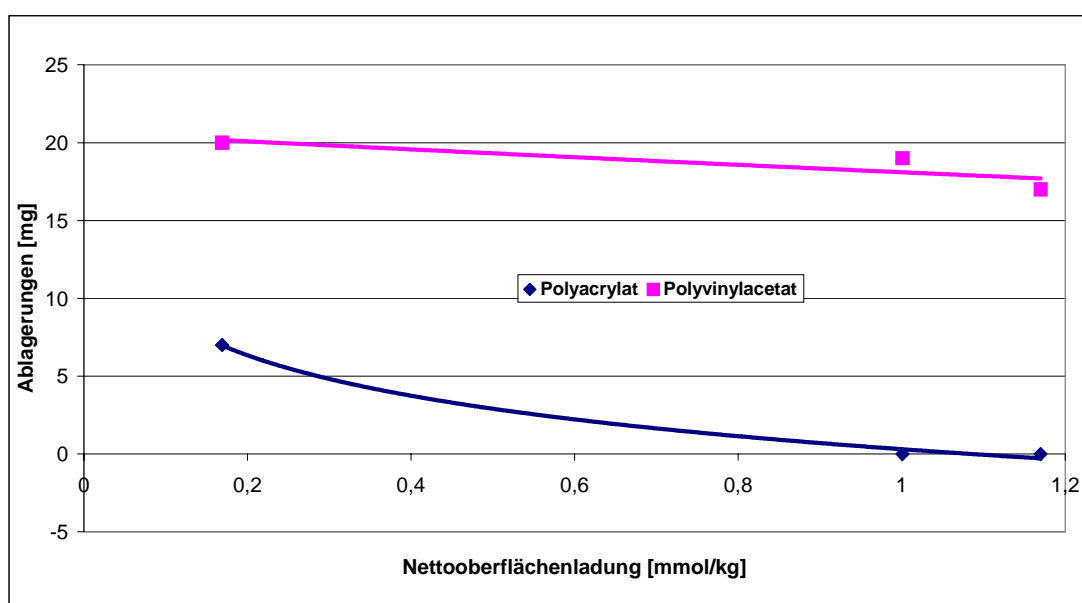


Abb. 49: Ladungsbilanz des Systems Störstoff / kationischer Zellstoff (kationisch gefropfter Zellstoff)

Es ist ersichtlich, dass die durch den direkt kationisierten Zellstoff ins System eingebrachte Ladung gegenüber Polyvinylacetat wirksamer ist als die des kationisch gefropften Zellstoffs. Bei dem Einsatz von letzterem ist eine deutlich höhere Nettoladung zur Reinigung des Systems erforderlich. Dies kann daran liegen, dass die Ladung des gefropften Zellstoffs sich entlang der langen Polymeräste verteilt und damit weniger homogen auf der Oberfläche verteilt sein dürfte als bei mit GMAC direkt kationisierten Zellstoffen vergleichbarer Ladung. Die hohe Ladungsdichte an den Makromolekülen kann offensichtlich, wahrscheinlich aus Platzgründen, nicht voll zur

Adsorption einer entsprechend großen Zahl von Klebstoffteilchen genutzt werden. Polyacrylat wird von beiden Zellstoffen gut aus dem System entfernt.

Abb. 51 zeigt die Ladungsbilanzen für Zellstoffsysteme mit variierender Beimengung von mit GMAC kationisiertem Zellstoff.

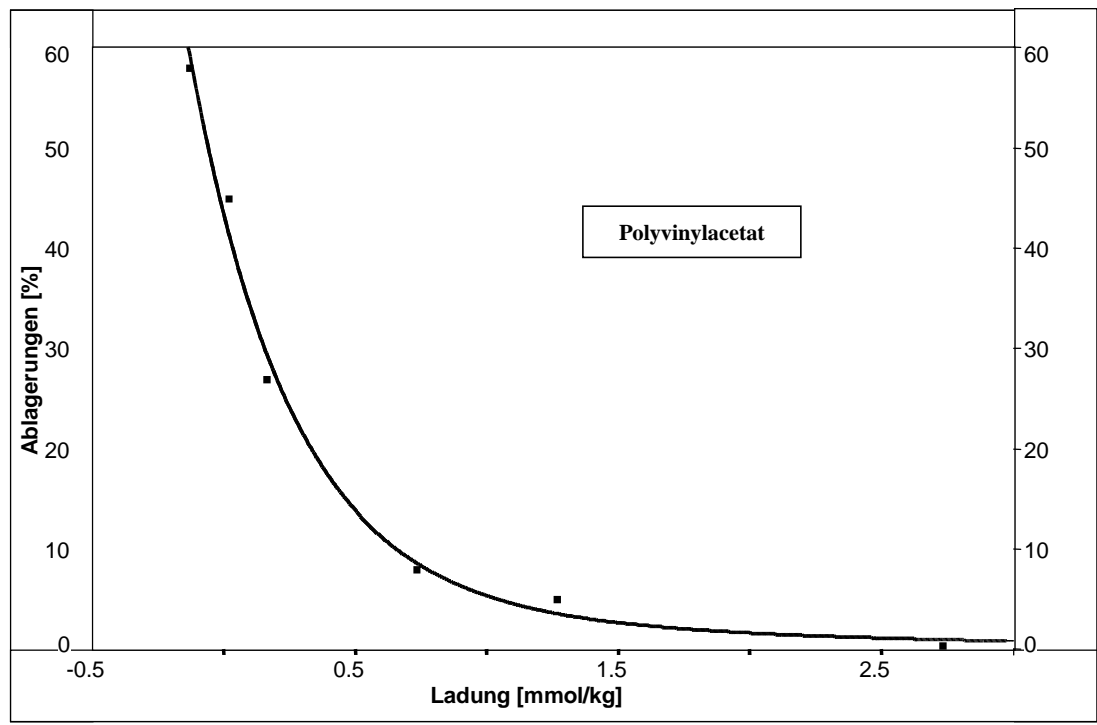


Abb. 50: Ladungsbilanzen der Systeme Polyvinylacetat / Zellstoffmischung

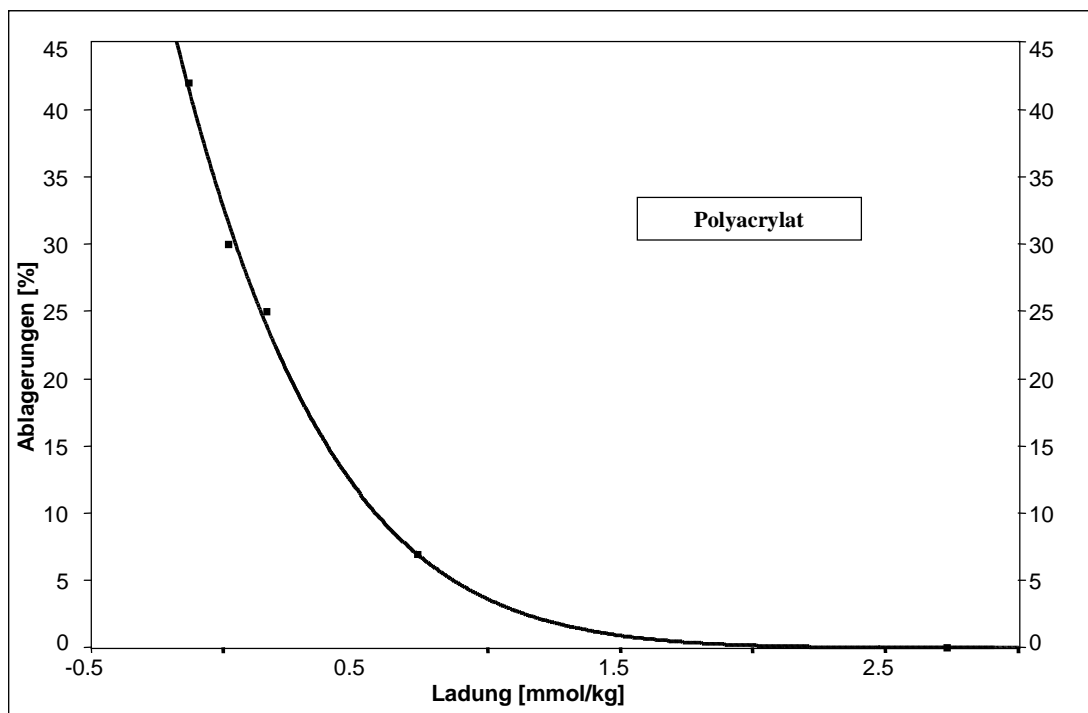


Abb. 51: Ladungsbilanzen der Systeme Polyacrylat / Zellstoffmischung

Abb. 51 zeigt, dass insgesamt eine etwas geringere Ladung angeboten werden muss, um Polyacrylat zu adsorbieren, als es für Polyvinylacetat der Fall ist.

Eine Nettoladung der Zellstoffmischung von 0,5 mmol/kg ist ausreichend, um das System von den meisten Verunreinigungen zu befreien. Die Nettoladung wurde über eine Erhöhung des Anteils kationischen Zellstoffs am Gesamtzellstoff variiert. Die Art der Zellstoffe (Eukalyptus) sowie Art und Menge der Störstoffe blieben unverändert.

7 Adsorption von Modellstörstoffen am Papiermaschinensieb in Gegenwart von Komponenten der Faserstoffsuspension

7.1 Adsorption am Sieb in Gegenwart von Füllstoffen

Die Adsorption am Sieb wurde wie in Kapitel 5 beschrieben gemessen. Allerdings wurde zu der Modellstörstoffsuspension noch eine Menge von jeweils 4 g otro Füllstoff zugegeben. Die Zugabe erfolgte gleichzeitig. Auf den Einfluss der Zugabereihenfolge von Füllstoff und Störstofffänger wird in Kapitel 7.3.1 eingegangen. Die Eigenschaften der eingesetzten Füllstoffe sind Tabelle 5 zu entnehmen.

Tabelle 5: Eigenschaften der Füllstoffe

Füllstoff	Mittlere Teilchengröße [μm]	Oberflächenladung [mmol/kg]	Oberflächenenergie [mN/m]	Handelsname / Firma
CaCO_3 (GCC)	2	-2	80	Hydrocarb 50 / Omya
CaCO_3 (PCC)	2		80	Reinstoff / Schongau
Kaolin	2	-4	500-670	China Clay Grade D
Talkum	6	-2	70	Alpha Talc CT 18 X / Alpha-Calcit
TiO_2		-5	640	p.A.
Bentonit		ca. -7^*		Opazil AO / Süd-Chemie

*Die Titrations von Bentonit waren schlecht reproduzierbar.

In Abb. 52 sind die Ergebnisse dieser Versuche dargestellt. Es wurde gefunden, dass Talkum und CaCO_3 sich in die Polyacrylatablagerungen einbauen und diese deutlich verstärken. In geringerem Maße zeigt auch TiO_2 diese Tendenz. Unstabilisiertes PCC erhöht die Ablagerungen weit höher als handelsübliches GCC- CaCO_3 . Die Anwesenheit von Kaolin hat demgegenüber keine Auswirkungen auf das Ablagerungsverhalten von Polyacrylat. Bentonit hingegen wirkt gegenüber Polyacrylat als Störstofffänger.

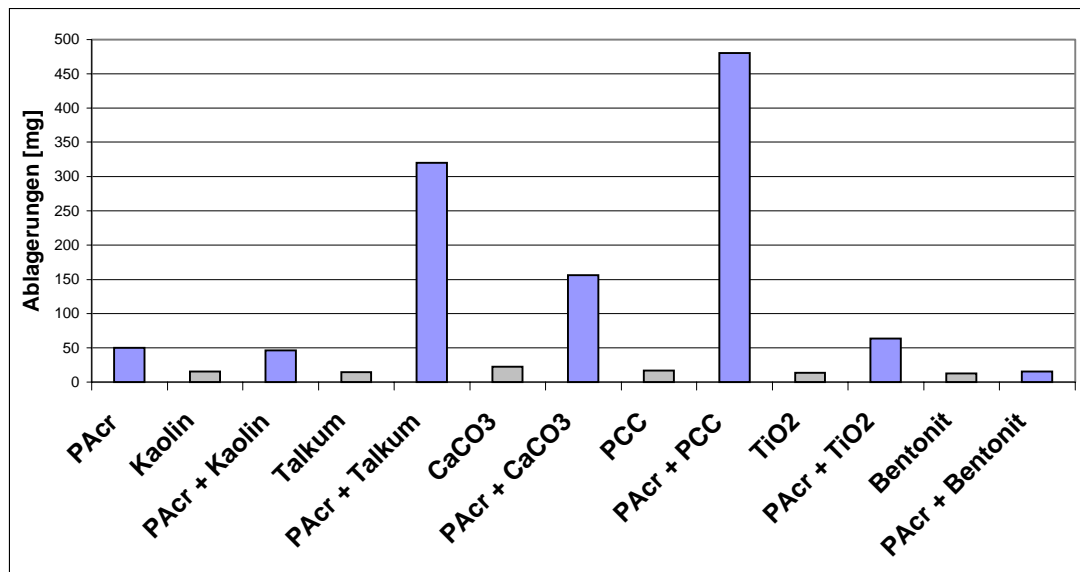


Abb. 52: Adsorption von Polyacrylat am Sieb in Gegenwart von Füllstoffen

Betrachtet man die Oberflächenenergien der beteiligten Komponenten, so wird ersichtlich, dass eine Wechselwirkung des Polyacrylatklebers (19 mN/m) mit Calciumcarbonat (80 mN/m) oder Talkum (70 mN/m) wahrscheinlicher ist, als mit Kaolin (500-670 mN/m) oder Titandioxid (640 mN/m). Gleichzeitig zeigt der Kleber eine hohe Affinität zum Siebmaterial (31 mN/m), so dass abgelagerte Agglomerate aus dem Modellkleber und Calciumcarbonat bzw. Talkum erwartet werden können. In Abb. 53 ist die Oberflächenenergie der Füllstoffe gegen ihre Ablagerungen in Anwesenheit von Polyacrylat aufgetragen.

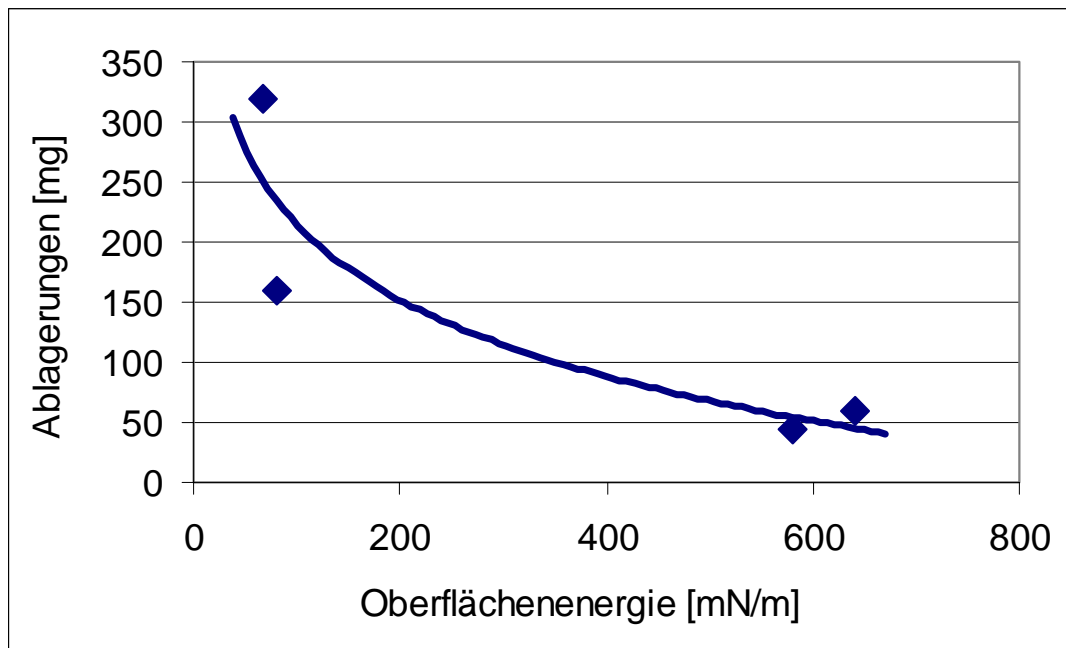


Abb. 53: Ablagerung von Polyacrylat-Füllstoff-Agglomeraten in Abhängigkeit der Oberflächenenergien der Füllstoffe

Aus Abb. 53 ist ersichtlich, dass die Ablagerung von Störstoff-Füllstoff-Agglomeraten fällt, je weiter auseinander die Oberflächenenergien von Klebstoff (19 mN/m) und Füllstoff liegen.

In einem derartig komplexen System mit vielen unterschiedlichen Komponenten ist es jedoch unmöglich, das Verhalten der beteiligten Stoffe aufgrund einzelner Eigenschaften der Reinstoffe sicher vorauszusagen. Zum Einen liegen die Stoffe in einem realen Kreislaufwasser nicht in ihrer Reinform vor, sondern unterliegen unzähligen unüberschaubaren Wechselwirkungen (Hydratation, Oberflächenbelegung mit anderen Stoffen, Oxidation von metallischen Komponenten der Papiermaschine, usw.). Zum Anderen spielen auch andere, schwerer quantifizierbare Phänomene eine Rolle. So zeigt z.B. der zweite eingesetzte Modellklebstoff auf Polyvinylacetat-Basis (29 mN/cm) keinen Einbau von Füllstoffen in die Ablagerungen, wie in Abb. 54. gezeigt wird, obwohl dies im Vergleich zu den Untersuchungen mit dem Polyacrylatkleber zu erwarten gewesen wäre, da beide Kleber, im Vergleich zu den Füllstoffen, in einer ähnlichen Größenordnung ihrer Oberflächenenergien liegen. Ein Unterschied ist z.B. der „Tack“, die wirksame Klebrigkeit, welche bei dem Polyacrylatkleber viel ausgeprägter ist als bei dem Kleber auf Polyvinylacetat-Basis und

der für die stärkere Haftung des Füllstoffs auf dem auf dem Sieb abgelagerten Kleber verantwortlich sein könnte. Dieser stärkere Tack ist auf die wesentlich niedrigere Glasatemperatur des Polyacrylats zurückzuführen (-38 bis -40 °C für das Polyacrylat gegenüber 3 °C für das Polyvinylacetat). Sie bewirkt, dass das Polymer unter Raumbedingungen fließfähiger ist als das Polyvinylacetat, was sich in einer höheren Klebrigkeit äußert. Weiterhin muss auch die für den Polyacrylatkleber niedrigere Oberflächenladung berücksichtigt werden.

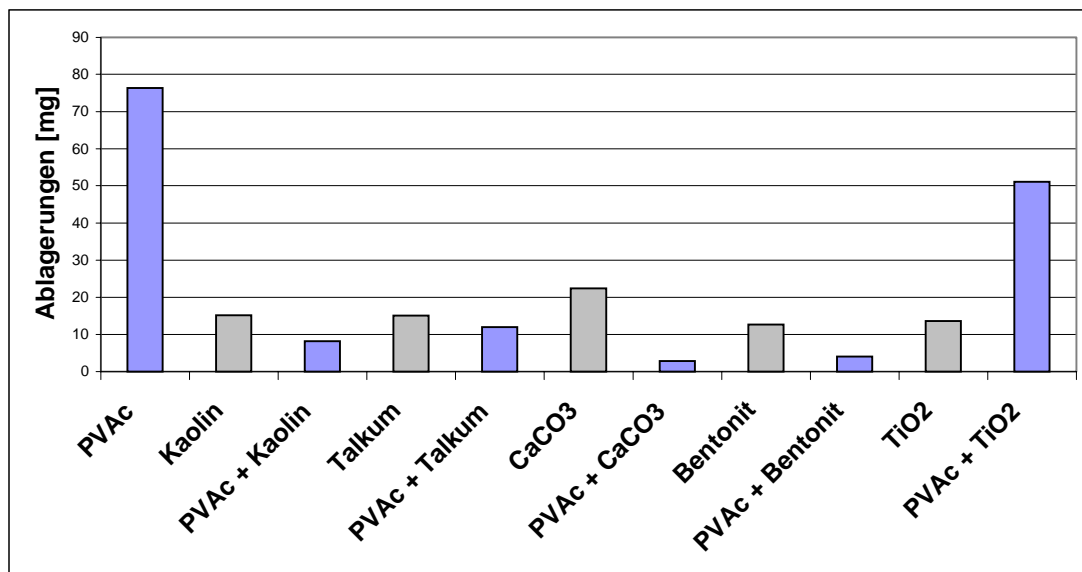


Abb. 54: Adsorption von E/VA am Sieb in Gegenwart von Füllstoffen

Die Untersuchungen zeigen, dass sich die Füllstoffe nicht in die E/VA-Ablagerungen einbauen, wie es bei dem Polyacrylat gefunden wurde. Alle Mineralien wirken hier mehr oder weniger gut als Störstofffänger. Auffällig ist, dass die Ablagerungen nicht nur im Vergleich zu dem Wert für den reinen Modellstörstoff zurückgehen, sondern auch niedriger liegen als für die meisten Füllstoffe allein. Es findet eine Passivierung des Klebers durch die Füllstoffe statt, der Wirkungsmechanismus ist ein anderer als für die Wechselwirkungen der Füllstoffteilchen mit dem Polyacrylatkleber. Der niedrigere Tack des Klebers scheint einem dauerhaften Aufbau von Ablagerungen entgegenzustehen, obwohl die Oberflächenenergien der beteiligten Komponenten näher zusammen liegen als für Polyacrylat.

Weiterhin wurde auch das Ablagerungsverhalten einer 1:1-Mischung der Modellstörstoffe in Anwesenheit der Füllstoffe untersucht. Die erhaltenen Ergebnisse sind in Abb. 55 dargestellt.

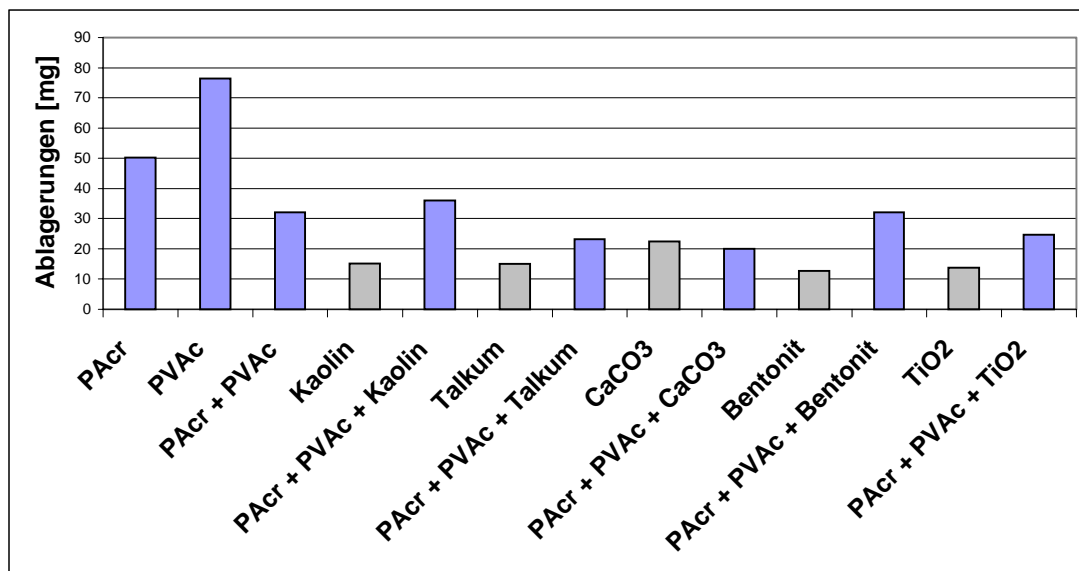


Abb. 55: Adsorption einer Mischung aus EVA und Polyacrylat am Sieb in Gegenwart von Füllstoffen

Es wurde gefunden, dass die Störstoffmischung eine geringere Ablagerung zeigt als die einzelnen Modellsubstanzen alleine. Auch wenn die meisten Füllstoffe die Ablagerungen immer noch reduzieren, so ist die Ablagerung dennoch durchweg höher, als es für den reinen Füllstoff der Fall war.

7.1.1 Untersuchung der Ablagerungen

Abb. 56 zeigt eine stereo-mikroskopische Aufnahme eines Polyestersiebes mit einer Beladung aus Polyacrylat und Calciumcarbonat.

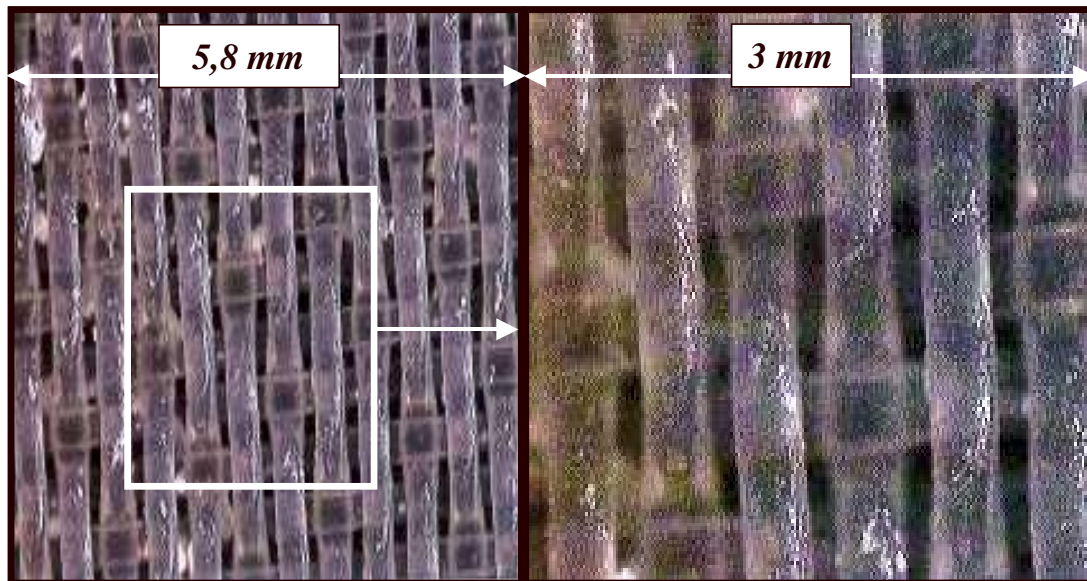


Abb. 56: Mikroskopische Untersuchung eines beladenen Siebes

Die Ablagerungen aus einer wässrigen Suspension aus Polyacrylat und Calciumcarbonat finden sich hauptsächlich auf den erhabensten Siebfilamenten quer zur Laufrichtung des Analysators. Daran wird erkennbar, dass die Ablagerungen durch echte Adsorption und nicht nur durch etwaige mechanische Immobilisierung in den Faserzwickeln zustande kommen. Eine IR-Analyse der Ablagerungen, gezeigt in Abb. 57, beweist, dass die Zusammensetzung der Ablagerungen aus Modellstörstoff und dem jeweiligen Füllstoff (CaCO_3 bzw. Talkum) bestehen.

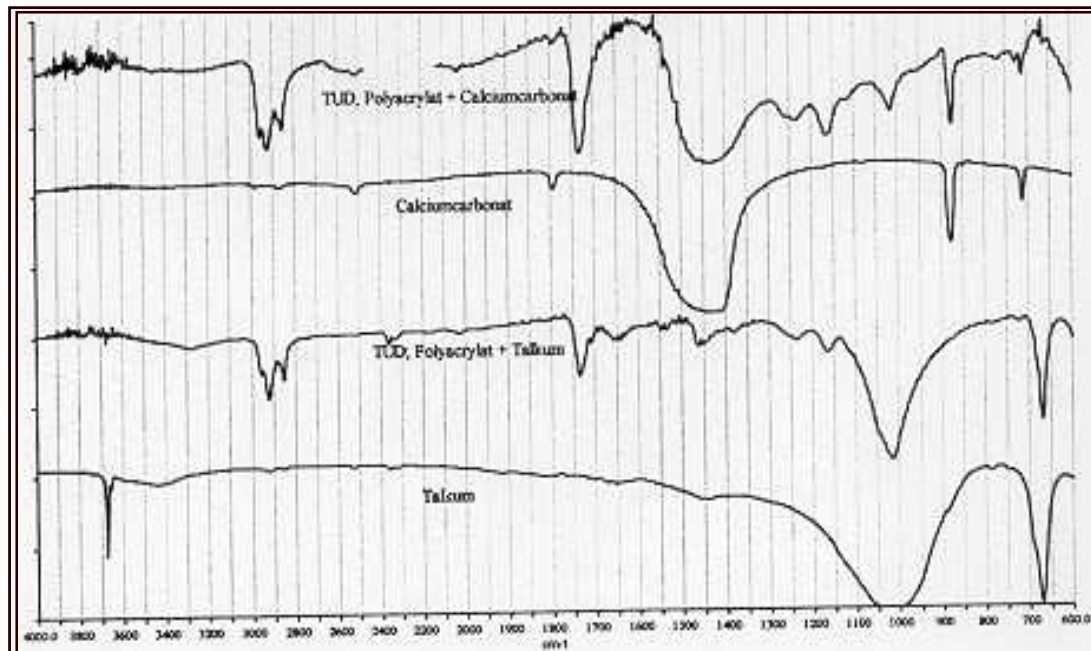


Abb. 57: IR-Spektrum der Ablagerungen

7.1.2 Modellvorstellungen des Ablagerungsverhaltens

Eine Übersicht der erhaltenen Daten gibt Tabelle 6.

Tabelle 6: Verhalten von Modellstörfstoffen und Füllstoffen in verschiedenen Systemen

Füllstoff wird in die Ablagerung eingebaut	Störfstoffe agglomerieren	Füllstoff wirkt als Störfstofffänger
<ul style="list-style-type: none"> •CaCO₃ in Polyacrylat •PCC in Polyacrylat •Talkum in Polyacrylat •TiO₂ in Polyacrylat •Kaolin in Polyacrylat/Polyvinylacetat-Gemisch 	<ul style="list-style-type: none"> •Polyacrylat und Polyvinylacetat 	<ul style="list-style-type: none"> •Bentonit gegenüber Polyacrylat •TiO₂, CaCO₃ und Talkum gegenüber Polyacrylat/Polyvinylacetat-Gemisch •TiO₂, CaCO₃, Bentonit, Kaolin und Talkum gegenüber Polyvinylacetat

Abb. 58 zeigt modellhaft die Möglichkeiten der Ablagerung klebriger Substanzen auf einem Papiermaschinensieb in Anwesenheit von Füllstoffen. Dabei wird deutlich, dass die Konzentration der Füllstoffe einen großen Einfluss haben muss. Wenn in einem

System ein Füllstoff, der normalerweise die Ablagerungen verhindern könnte, in zu geringer Konzentration vorliegt, kann der klebende Störstoff nicht vollständig passiviert werden, das Sticky-Füllstoff-Agglomerat lagert sich ab, die Ablagerung wird aufgebaut.

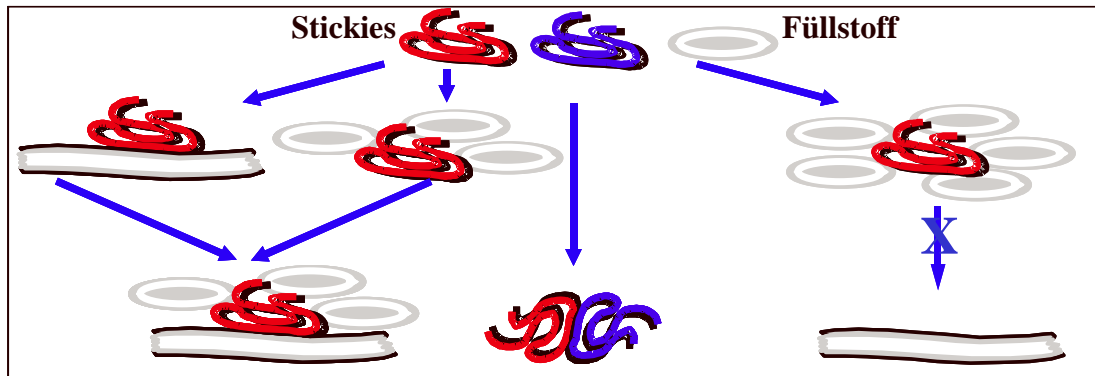


Abb. 58: System mit Stickies und Füllstoffen

Die Wechselwirkungen des Polyacrylats mit Füllstoffen vergleichbarer Oberflächenenergie entsprechen dem linken Mechanismus in der Abb. 58. Polyvinylacetat reagiert mit allen untersuchten Füllstoffen nach dem rechten Mechanismus.

In einer weiteren Messreihe wurden zwei die Ablagerungen aufbauenden Füllstoffe in variierender Konzentration untersucht.

7.1.3 Variation der Füllstoffkonzentrationen

7.1.3.1 Calciumcarbonat (GCC)

In Abb. 59 ist die Ablagerung von Polyacrylat in Abhängigkeit von der zugesetzten Menge Calciumcarbonat (GCC) dargestellt.

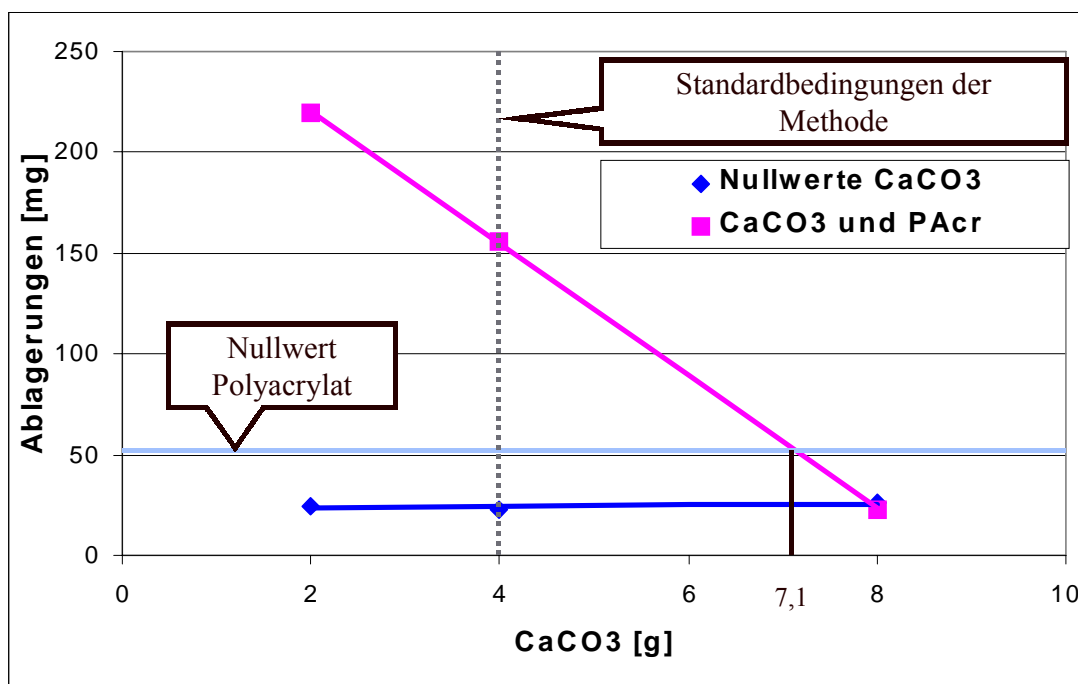


Abb. 59: Ablagerung von Polyacrylat in Abhängigkeit von der zugesetzten Menge Calciumcarbonat

Es zeigt sich, dass das CaCO₃ ab einem Verhältnis von 17,75 g CaCO₃/g Polyacrylat als Störstofffänger wirkt. Liegt im Verhältnis weniger CaCO₃ vor, wird es in die Ablagerung eingebaut.

7.1.3.2 Talkum

Demgegenüber steht das Verhalten des Modellstörstoffs in Anwesenheit einer variierenden Menge an Talkum, das in Abb. 60 aufgetragen ist.

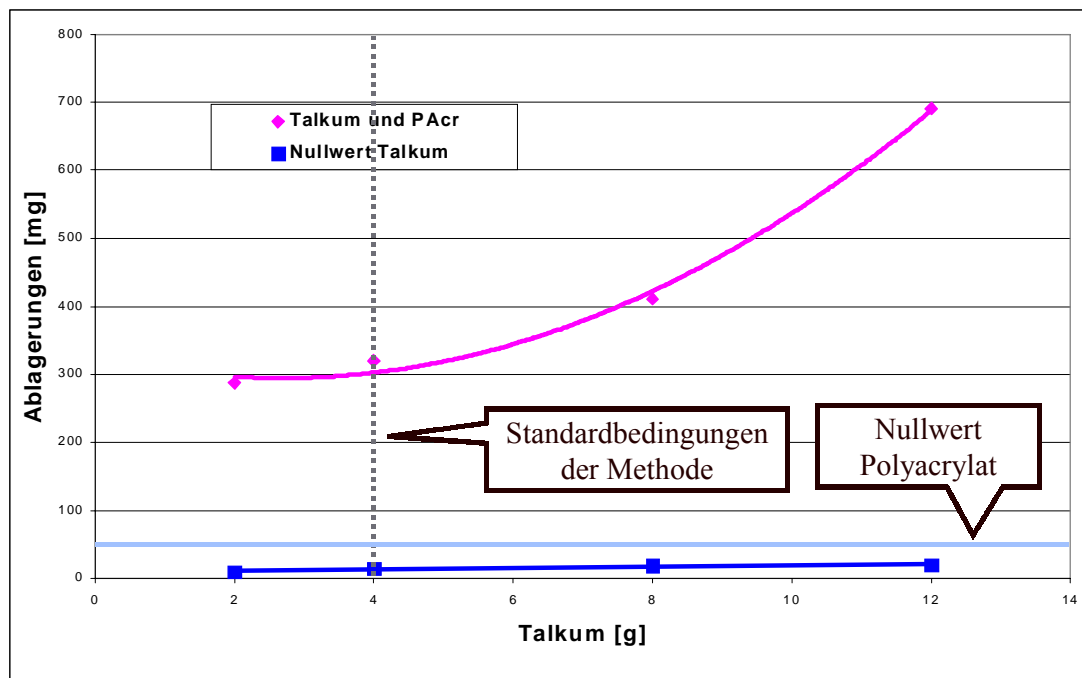


Abb. 60: Ablagerung von Polyacrylat in Abhängigkeit von der zugesetzten Menge Talkum

Die Menge der Ablagerungen steigt mit dem Einsatz von Talkum. In den untersuchten Konzentrationsverhältnissen wirkt Talkum nicht als Störstofffänger.

7.2 Adsorption von Modellstörstoffen am Sieb in Anwesenheit von Zellstoff

In diesem Versuch wurde die Adsorption von 400 mg otro Modellstörstoffen am rotierenden Polyestersieb unter Zugabe von 4 g otro nicht modifiziertem Kiefernulfatzellstoff untersucht. Im Falle von Polyacrylat erhöhte sich die Adsorption am Sieb bei Zugabe von Kiefernulfatzellstoff, wie in Abb. 61 dargestellt. Es lässt sich nicht sagen, ob Zellstoff durch den Modellstörstoff am Sieb kleben bleibt oder ob der Modellstörstoff selbst in Anwesenheit von Zellstoff zu einer höheren Adsorption neigt, was durch die höhere Scherung im System zu erklären wäre. Mit der Lupe konnten keine Fasern erkannt werden.

Für E/VA verringerte sich in Gegenwart von Kiefernulfatzellstoff die Ablagerungsmenge geringfügig, wie in Abb. 61 dargestellt.

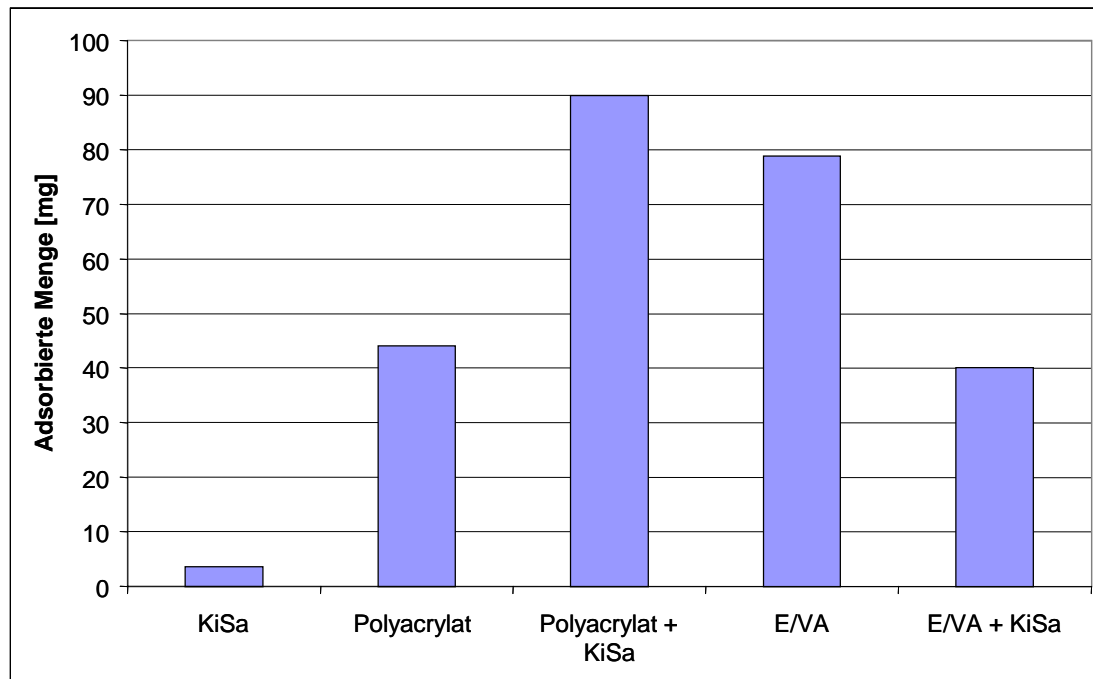


Abb. 61: Adsorption der Modellklebstoffe Polyacrylat und Polyvinylacetat (E/VA) am Sieb in Gegenwart von Kiefernulfatzellstoff

Abb. 61 zeigt, dass die Anwesenheit von unbehandeltem Kiefernulfatzellstoff die Ablagerungen der Modellklebverbindung Polyacrylat erhöht. Dies kann darauf zurückzuführen sein, dass der Klebstoff infolge seines hohen „Tacks“ kleine Zellstofffasern oder Feinstoff in die Ablagerungen einbaut, so wie gerade Polyacrylat das auch bei verschiedenen Füllstoffen tut (Abb. 52). Die Ablagerungen bestünden in diesem Fall also nicht nur aus dem Störstoff, sondern auch aus eingelagerten Faserfragmenten. Dies kann über die gravimetrische Methode des ARS nicht unterschieden werden. Auch denkbar wäre es, dass die Stabilisierung der Dispersion von Polyacrylat sehr scherempfindlich ist, so dass in einem System höherer Scherung (in Anwesenheit von Fasern) die Ablagerungsneigung des Modellklebstoffs steigt.

Für das Polyvinylacetat ist eine Abnahme der Ablagerungen zu beobachten. Offensichtlich wird die Faser nicht in diese Ablagerungen eingebaut und der Zellstoff wirkt sogar in geringem Maße als Störstofffänger.

7.3 Adsorption von Modellstörstoffen am Sieb in Anwesenheit von kationischen Zellstoffen und Füllstoffen

Um den Bedingungen eines realen Stoffsystems näher zu kommen wurde untersucht, inwieweit die kationischen Zellstoffe auch in Anwesenheit von Füllstoffen als Adsorbermaterial für klebende Verunreinigungen geeignet sind. Als exemplarische Füllstoffe wurden die in Kapitel 7.1 als die am problematischsten erkannten Calciumcarbonat (GCC) und Talkum herangezogen.

Abb. 62 zeigt die Ablagerungen am Polyestersieb in Anwesenheit von Talkum und kationischen Zellstoffen.

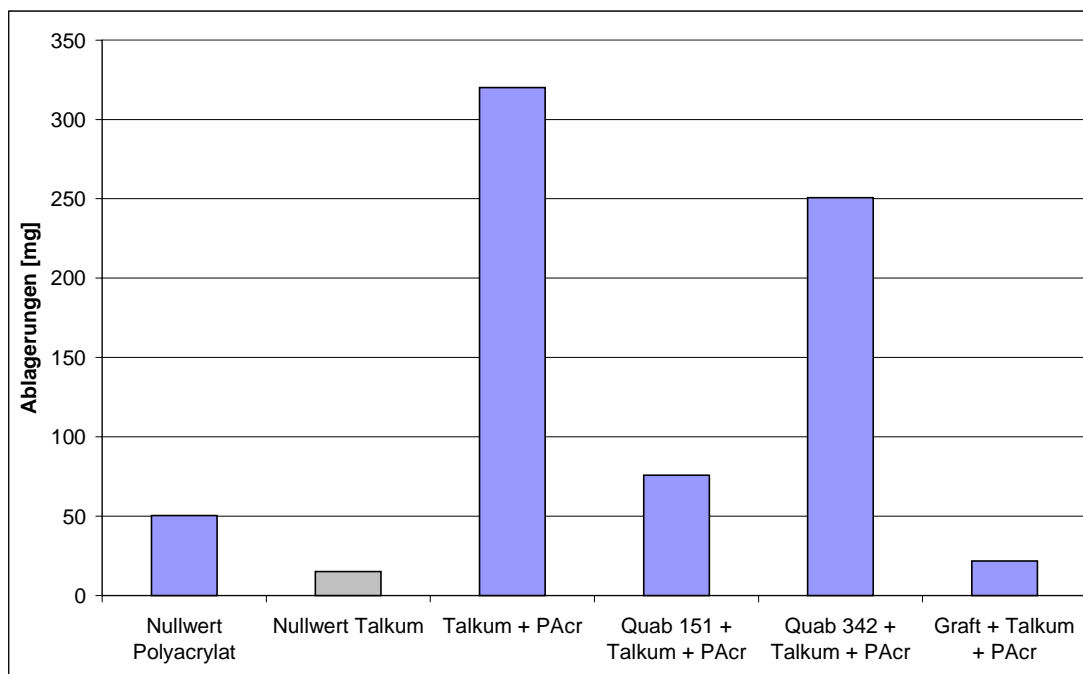


Abb. 62: Ablagerung von Polyacrylat in Anwesenheit von Talkum und kationischen Zellstoffen (Quab 151: Glycidyltrimethylammoniumzellstoff, Quab 342: Glycidyldimethyldodecylammoniumzellstoff, Graft: kationisch gepfropfter Zellstoff)

Es zeigt sich, dass die Ablagerung von Störstoffen im Vergleich zu dem Wert ohne die kationischen Zellstoffe geringer ist. Gerade der kationisch gepfropfte und der mit GMAC kationisierte Zellstoff bewirken eine sehr deutliche Abnahme der Ablagerungen. Wie schon in der Versuchsreihe mit reinen Klebstoffdispersionen ist die Wirksamkeit der mit Quab 342 kationisierten Zellstoffe als Störstofffänger am schlechtesten

(Abb. 42). Auch hier ist jedoch eine leichte Verbesserung gegenüber den Versuchen ohne Zusatz zu erkennen.

Auch die Ablagerungen von Calciumcarbonat und Polyacrylat lassen sich durch Beimengung kationischer Zellstoffe reduzieren. Hier zeigt der gepfropfte Zellstoff eine bessere Adsorberwirkung als der Glycidylammoniumzellstoff, wie in Abb. 63 zu sehen ist.

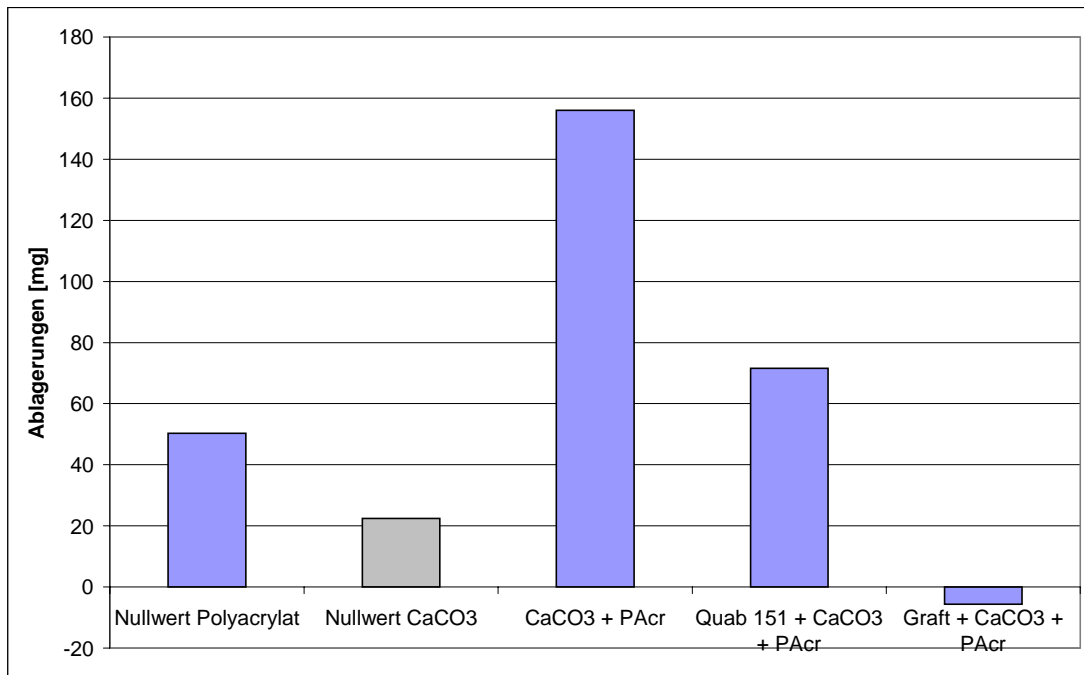


Abb. 63: Ablagerung von Polyacrylat (PAcr) in Anwesenheit von CaCO₃ und kationischen Zellstoffen (Quab 151: Glycidyltrimethylammoniumzellstoff, Graft: kationisch gepfropfter Zellstoff)

Die Abweichung des Messwertes für den gepfropften Zellstoff liegt im Rahmen der Messungenauigkeit.

7.3.1 Einfluss der Zugabereihenfolge auf die Adsorptionswirkung von kationischen Zellstoffen in Gegenwart von Füllstoffen

In dieser Versuchsreihe wurde der Einfluss der Zugabereihenfolge auf die Adsorptionswirkung von kationischen Zellstoffen in Gegenwart von CaCO₃ (GCC) und Talkum untersucht. Hierbei wurde die Klebstoffdispersion 10min bei 45 °C mit dem

jeweils vorgelegten Zell- oder Füllstoff unter Rühren in Kontakt gebracht. Anschließend wurde das Gemisch zwei Stunden der Adsorptionsmessung am Sieb unterworfen.

Als Störstofffänger kamen die in Tabelle 4 beschriebenen kationischen Zellstoffe GMAC hoch, Quab 342 hoch und Graft hoch zum Einsatz.

Abb. 64 zeigt die Ergebnisse der Adsorptionsmessungen in Anwesenheit von Talkum.

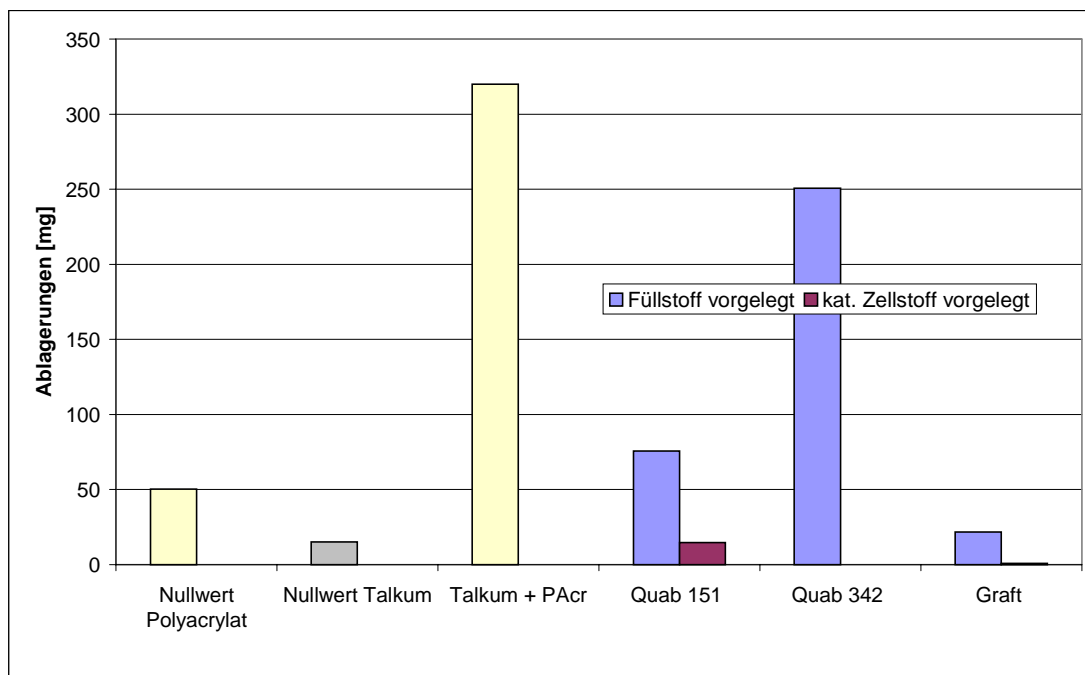


Abb. 64: Einfluss der Zugabereihenfolge auf die Adsorptionswirkung von kationischen Zellstoffen in Gegenwart von Talkum (Quab 151: Glycidyltrimethylammoniumzellstoff, Quab 342: Glycidyl dimethyldodecylammoniumzellstoff, Graft: kationisch gepfropfter Zellstoff)

Die Ergebnisse für die Messungen in Gegenwart von kationischem Zellstoff und CaCO_3 sind in Abb. 65 dargestellt.

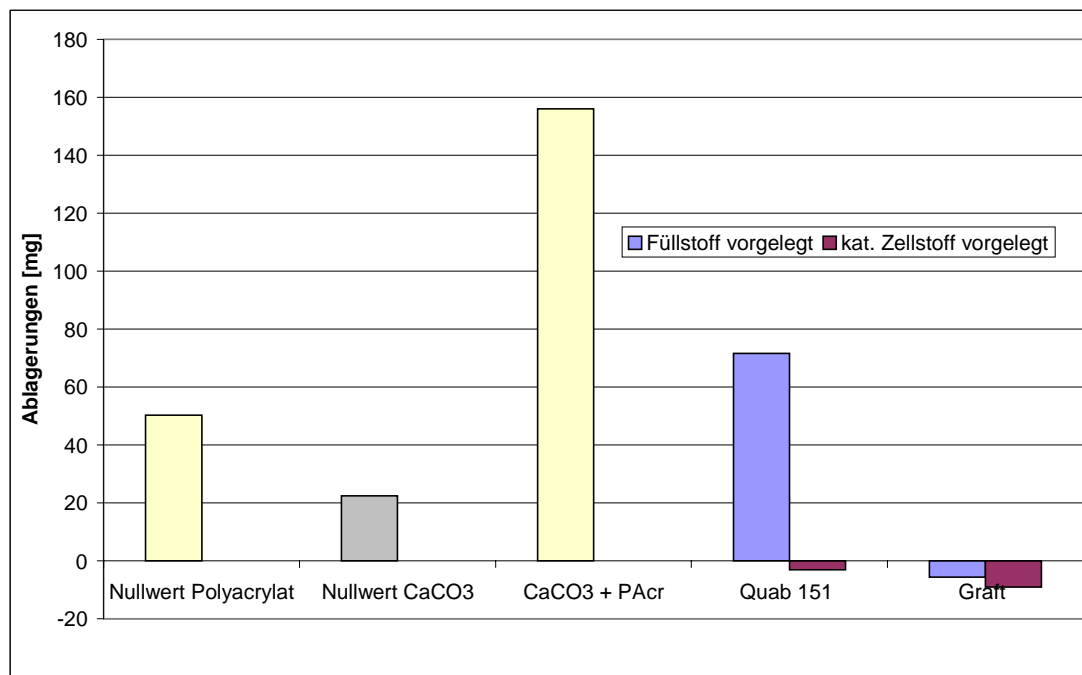


Abb. 65: Einfluss der Zugabereihenfolge von CaCO_3 und kationischen Zellstoffen auf die Adsorptionswirkung der kationischen Zellstoffe (Quab 151: Glycidyltrimethylammoniumzellstoff, Graft: kationisch gepfropfter Zellstoff)

Aus den Abb. 64 und Abb. 65 wird deutlich, dass die kationischen Zellstoffe, auch wenn sie nach den Füllstoffen in das System gelangen, die Ablagerungen der Modellklebstoffe reduzieren können. Die Adsorptionsleistung ist aber erheblich besser, wenn sie zuerst in Kontakt mit den klebenden Verunreinigungen gelangen.

Abb. 66 skizziert eine Modellvorstellung zum Einfluss der Zugabereihenfolge von Störstofffänger und Füllstoff auf das Ablagerungsverhalten von Modellstörstoffen.

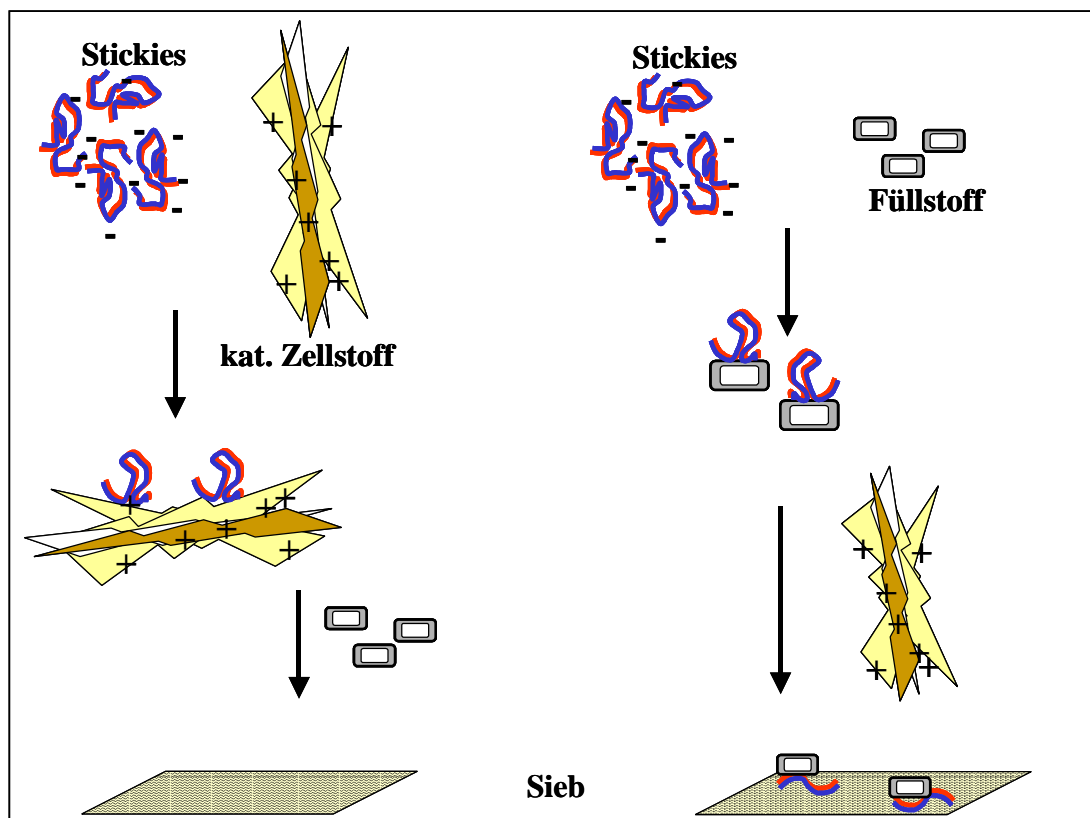


Abb. 66: Modellvorstellung zum Einfluss der Zugabereihenfolge von Störstofffänger und Füllstoff auf das Ablagerungsverhalten von Stickies

8 Stabilität der Adsorption von Störstoffen

Will man ein störstoffbelastetes System durch Adsorption der Störstoffe an modifizierte Zellstoffe entlasten und diese Zellstoffe mit dem Papier austragen, so ist es wichtig, dass diese Störstoffe weitgehend irreversibel an die Fasern gebunden werden.

Ist die Adsorption schwach, unterliegt sie infolge des Adsorptionsgleichgewichts stark den Umgebungsbedingungen. Gerät ein störstoffbelasteter Adsorber in eine andere (verdünntere) Umgebungskonzentration, kann es zu einer Verschiebung des Adsorptionsgleichgewichts in Richtung der Desorption kommen. Außerdem wird der Zellstoff beim Recycling starker mechanischer Belastung ausgesetzt. Die Adsorption sollte unter beiden genannten Bedingungen stabil sein, sonst würde das Problem der Störstoffbelastung nur von einem Kreislaufwasser in das nächste verlagert und begänne dort erneut. Daher wurde untersucht, wie stabil die Störstoffe bei Verdünnung des umgebenden Mediums und auch unter starker Scherung an den Störstofffänger anhaften.

8.1 Messmethode

Eine Dispersion der Modellstörstoffe in deionisiertem Wasser wird unter den Parametern der Adsorptionsversuche am Sieb hergestellt (1600 mg otro in 2500 ml H₂O).

In einem ersten Schritt adsorbieren die Modellstörstoffe an die modifizierten Zellstoffe (40g otro mod. Zellstoffe und Stärken / 2500 ml H₂O, pH = 7, RT, 0,12 mS /cm, t = 2 h, Fließbett). Nach zweistündigem Verbleib unter Rühren werden die mit Störstoffen beladenen Zellstoffe über eine Filternutsche im Wasserstrahlvakuum abgetrennt. In einem zweiten Schritt wird der belastete Zellstoff (13 g otro) in deionisiertem Wasser (800 ml, t = 0,25 h) unter Rühren belassen und anschließend erneut abfiltriert. Das verbliebene Filtrat wird, wie in Kapitel 14.3 beschrieben, über das Ablagerungsverhalten am Polyestersieb untersucht und gravimetrisch ausgewertet.

Im Falle einer simulierten starken Scherbelastung wurde der belastete Störstofffänger 2 min mit dem Ultra-Turrax-Gerät bei 10.000 UpM aufgeschlagen und die Suspension anschließend am Sieb auf freigesetzte ablagerungsfähige Störstoffe untersucht.

8.2 Ablagerungen nach verschiedenen Scherbelastungen der störstoffbelasteten Zellstoffe

Unter Verdünnung und einer geringen Scherbelastung (2 h, 300 UpM, pH 7) ist die Adsorption von Polyacrylat an den modifizierten Zellstoffen stabil, wie Abb. 67 zu entnehmen ist. Lediglich die mit Glycidyltrimethylammoniumchlorid niedrig kationisierte Variante deutet an, dass der Kationisierungsgrad nicht ganz ausreichend ist, um die adsorbierten Störstoffe zu halten.

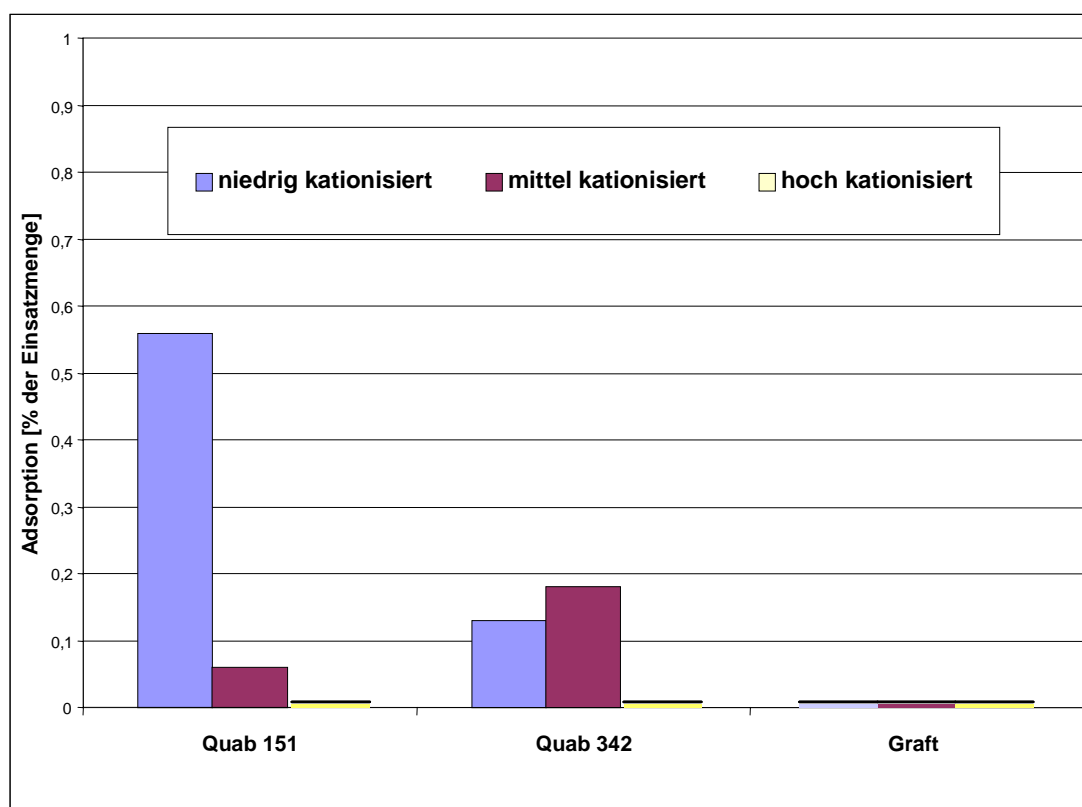


Abb. 67: Stabilität der adsorbierten Polyacrylatmoleküle an kationischen Zellstoffen unter geringer Scherbelastung (Bestimmung des redispergierten ablagerungsfähigen Anteils)

Quab 151 bedeutet hier Glycidyltrimethylammoniumzellstoff, Quab 342 steht für Glycidyldimethyldodecylammoniumzellstoff, während Graft für kationisch gepfropften Zellstoff steht.

Abb. 68 zeigt, dass die Adsorption auch nach zweiminütigem Aufschlagen mit dem Ultra-Turrax-Gerät bei 10.000 UpM stabil ist. Erneut ist es die mit GMAC niedrig kationisierte Variante, welche die ungünstigsten Ergebnisse liefert.

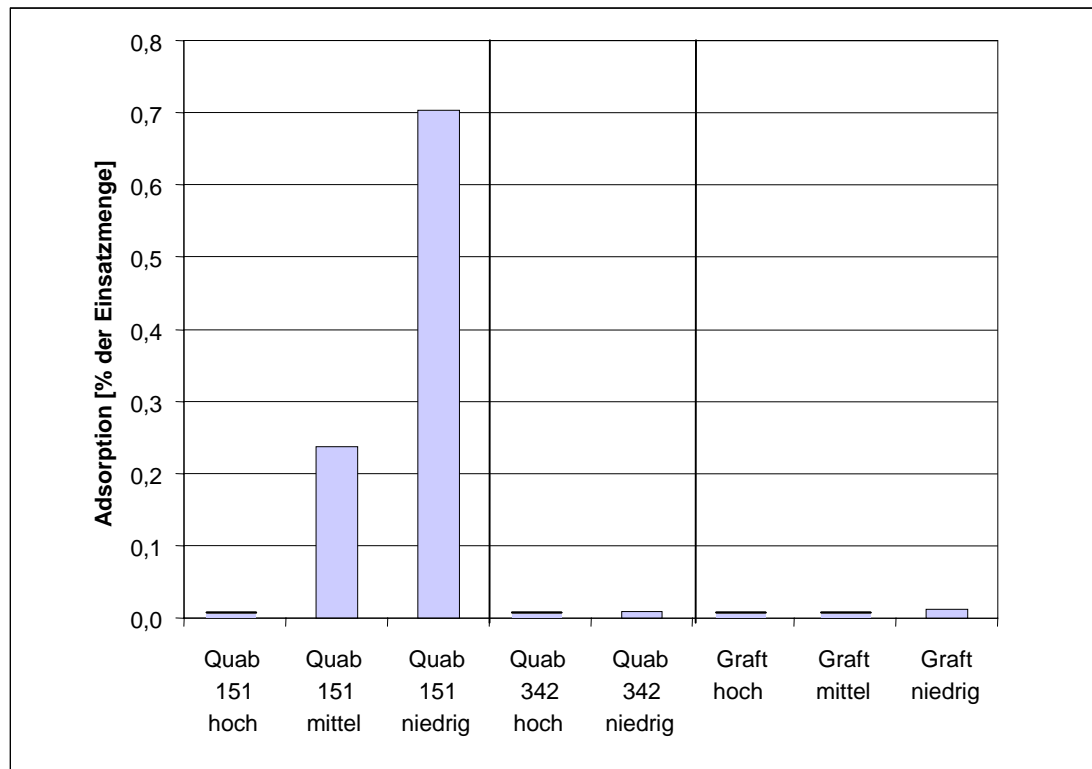


Abb. 68: Stabilität der adsorbierten Polyacrylatmoleküle an kationischen Zellstoffen unter hoher Scherbelastung (Bestimmung des redispergierten ablagerungsfähigen Anteils)

Wieder bedeutet Quab 151 Glycidyltrimethylammoniumzellstoff, Quab 342 steht für Glycidyldimethyldodecylammoniumzellstoff und Graft bedeutet kationische gepfropfter Zellstoff. Hoch, mittel und niedrig stehen für den Kationisierungsgrad.

8.3 Bestimmung der Störstoffhaftung mit Hilfe der PE – Titration

Zur Bestätigung der obigen Messung des Störstoffanteils in der Lösung wurden auch die Störstofffänger vor dem Einsatz mit adsorbierten Störstoffen und nach anschließender Scherbelastung untersucht. Die Proben wurden entweder mit dem Magnetrührer 2 Stunden umgewälzt (niedrige Scherung) oder mit dem Ultra-Turrax bei 10.000 UpM aufgeschlagen (hohe Scherung). Anschließend wurden das Zeta-Potenzial bzw. die Oberflächenladung bestimmt. Die Ergebnisse sind in Abb. 69, Abb. 70 und Abb. 71 dargestellt.

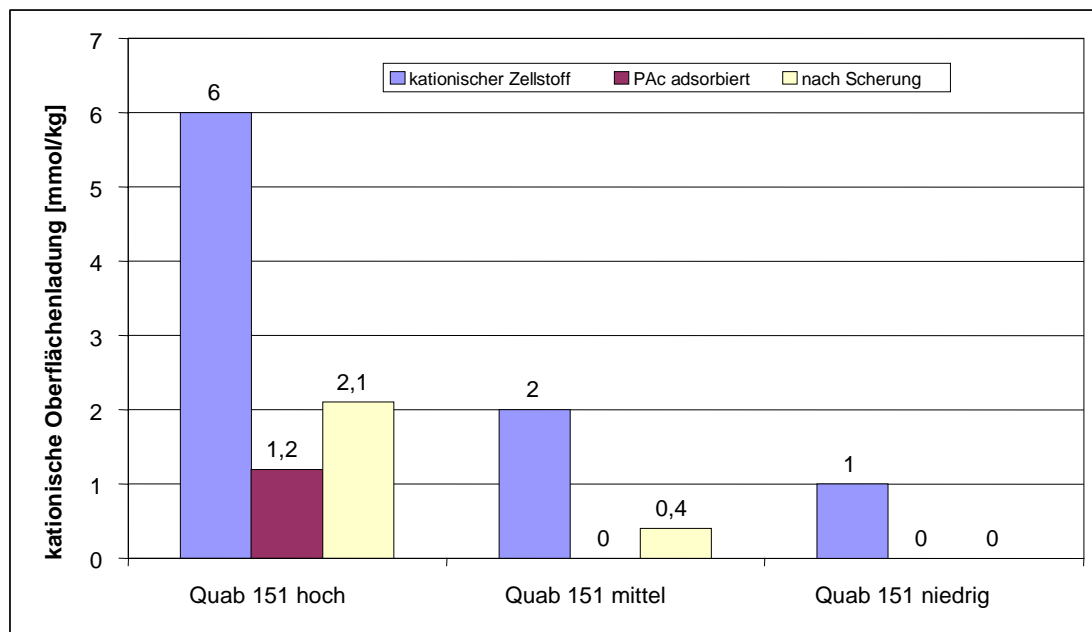


Abb. 69: Oberflächenladung von Glycidyltrimethylammoniumzellstoffen nach Adsorption von Störstoffen und nach anschließender starker Scherung

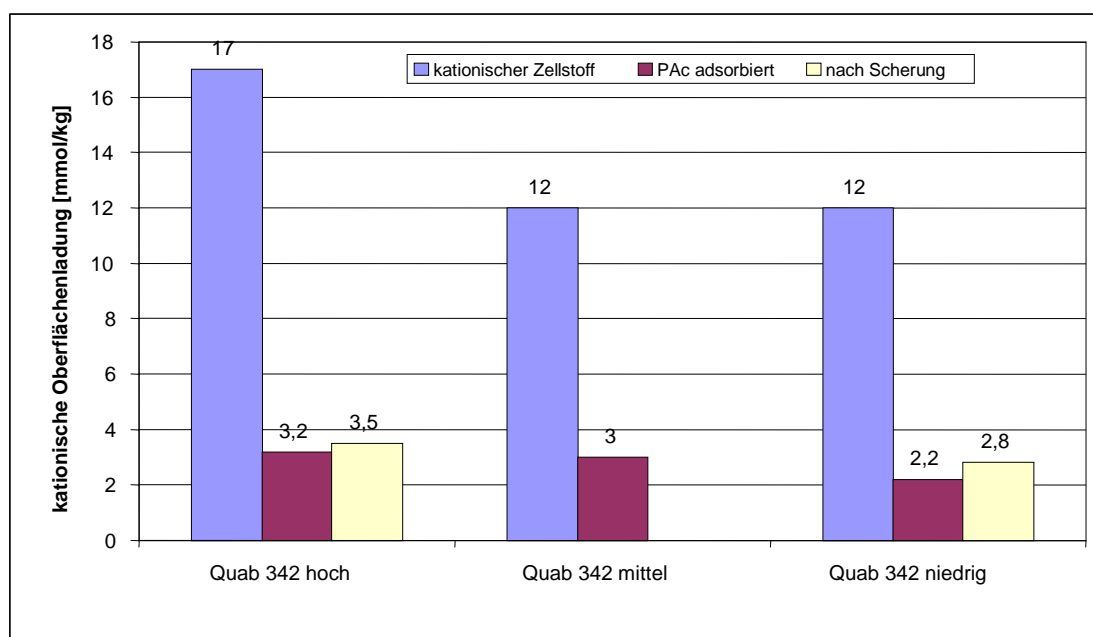


Abb. 70: Oberflächenladung mit Glycidyldimethyldodecylammoniumchlorid kationisierter Zellstoffe nach Adsorption von Störstoffen und nach anschließender starker Scherung

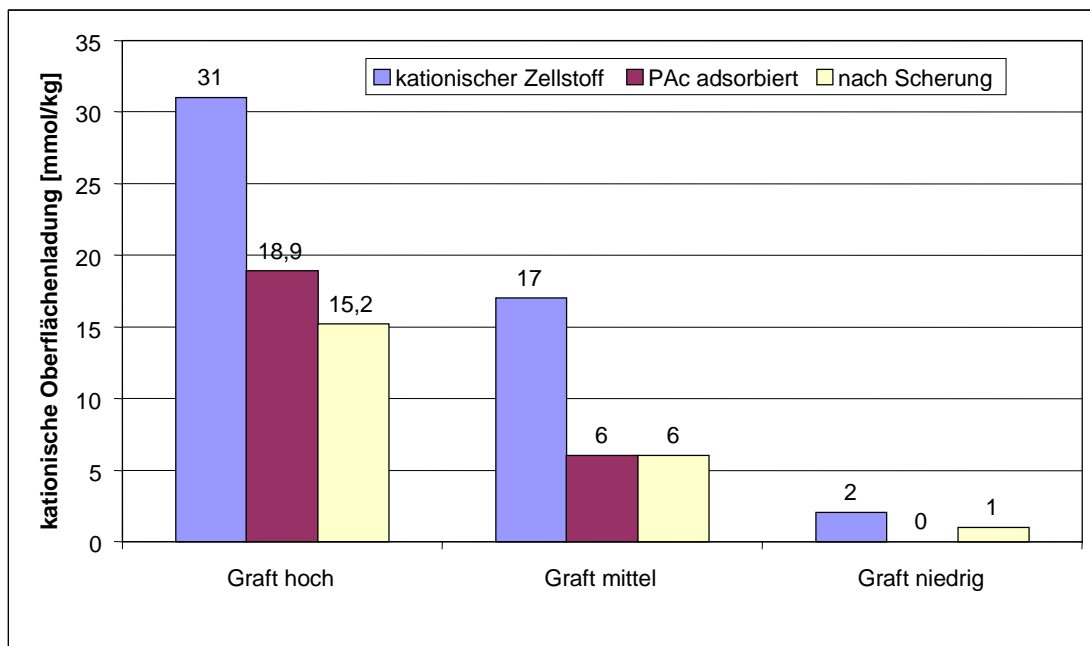


Abb. 71: Oberflächenladung kationisch gepfropfter Zellstoffe nach Adsorption von Störstoffen und nach anschließender starker Scherung

Die kationische Oberflächenladung aller derivatisierten Zellstoffe nimmt mit der Adsorption negativ geladener Störstoffe erwartungsgemäß ab. Setzt man diese Zellstoffe starker Scherung aus, löst sich nur ein geringer Teil der adsorbierten Störstoffe wieder ab, die Oberflächenladung wird wieder etwas positiver. Wie schon aus den Ablagerungsversuchen am Papiermaschinensieb zu ersehen war, ist der Anteil an abgescherten Störstoffen gering.

Dies ist ein großer Vorteil der kationischen Zellstoffe im Hinblick auf ihren Einsatz als Störstofffänger.

8.4 Zeta–Potenzial

Die belasteten Störstofffänger wurden auch hinsichtlich ihres Zeta–Potenzials und dessen Veränderung in Abhängigkeit von der angelegten Scherung untersucht. Die Scherbedingungen sind unter 8.2 angegeben.

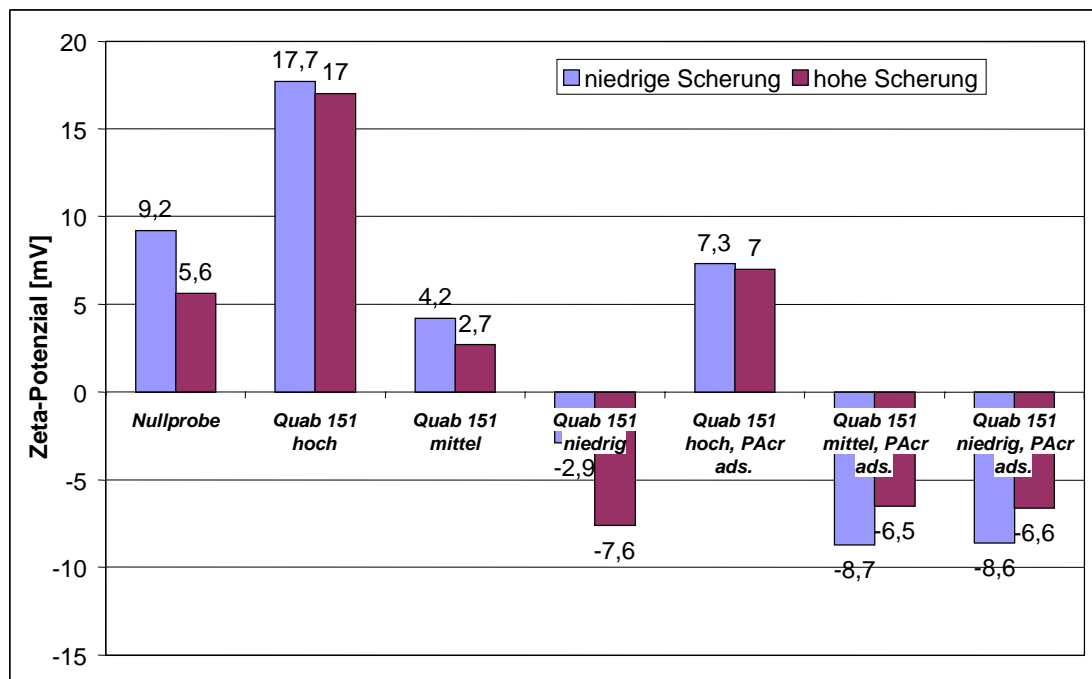


Abb. 72: Zeta–Potenzial der mit Glycidyltrimethylammoniumchlorid kationisierten Zellstoffe

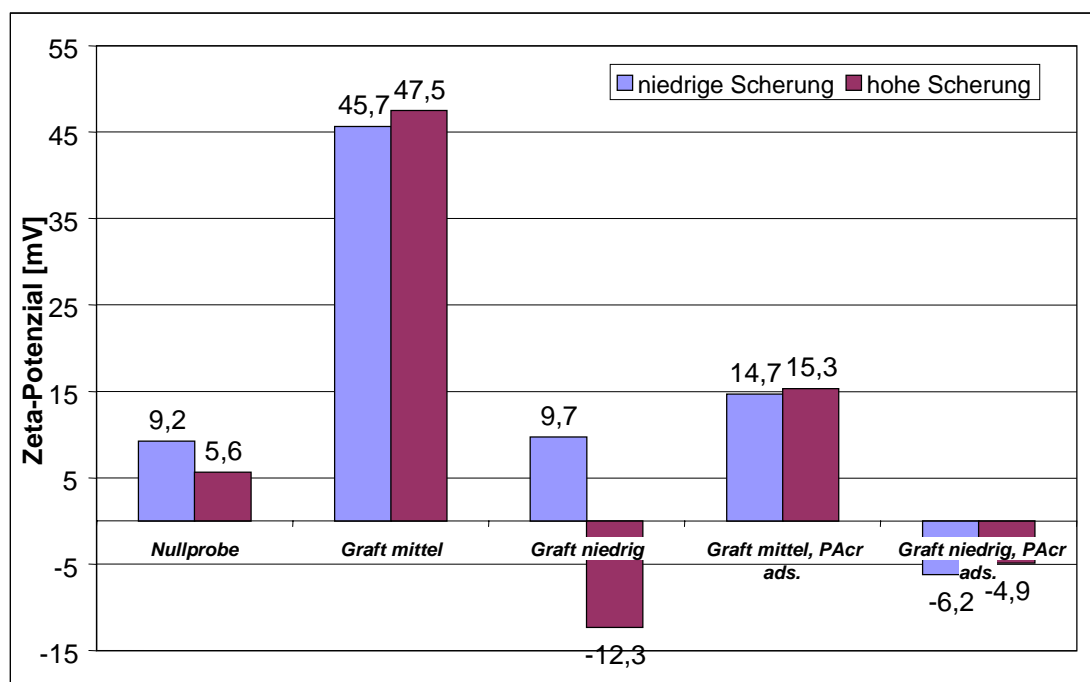


Abb. 73 : Zeta-Potenzial des kationisch gepfropften Zellstoffs

Sowohl die mit Glycidyltrimethylammoniumchlorid kationisierten als auch die gepfropften Zellstoffe weisen bei hohen Kationisierungsgraden ein positives Zeta-Potenzial auf, bei niedrigen ist es leicht negativ. Dies ist zu erklären mit der Anwesenheit von sauren Gruppen, die die Gesamtoberflächenladung leicht negativ werden lassen. Das Zeta-Potenzial fällt bei Störstoffadsorption ab, während es bei hoher Scherung wieder ansteigt, da Teile der negativ geladenen Störstoffe abgeschert werden.

Eine gute Korrelation zwischen dem Zeta-Potenzial und den durch Polyelektrolyttitration erhaltenen Oberflächenladungen konnte nicht gefunden werden. Prinzipiell ist die Zeta-Potenzialmessung bei Pigmentdispersionen, die PE-Titration hingegen bei gelösten Substanzen und bei Latices die günstigere Methode.^{37,38,39}

9 Untersuchung von desintegrierten Klebstofffilmen⁷

Im Altpapier liegt der Klebstoff als abgebundener Film vor. Ob ein solcher Film mechanisch stabil genug ist, um den Papierrecyclingprozess in soweit unbeschadet zu überstehen, dass er nicht so klein gerissen und dispergiert wird, als dass er durch sämtliche Sortiereinrichtungen gelangen könnte, hängt zum einen von seiner Eigenfestigkeit ab, welche durch die chemische Zusammensetzung gegeben ist, zum

anderen aber auch von seiner Geometrie. Diese Zusammensetzung ist auch von der Temperatur bei dem Recyclingprozess abhängig. Hohe Temperaturen können gerade bei dünnen Filmen dazu führen, dass sehr kleine Bruchstücke gebildet werden, die mechanisch nicht mehr abtrennbar sind.

Heutzutage erlauben computergesteuerte Düsensysteme eine punktgenaue Optimierung des Klebstoffauftrags, die Menge an eingesetztem Kleber sinkt, was aus ökonomischen und ökologischen Gründen wünschenswert ist. Die Gefahr besteht jedoch, dass die aus diesen kleinen Tröpfchen entstehenden Filme in der Lage sind, die Sortierer einer Papieraufbereitungsanlage zu passieren.

Im Rahmen der Untersuchungen wurden mittels eines Laborrakels Polyacrylatfilme auf Laborblätter in zwei verschiedenen Schichtdicken aufgebracht und über Nacht bei 40 °C im Umluftofen getrocknet. Diese Blätter wurden mit reinem Zellstoff zu den gewünschten Stoffdichten von 1 % bzw. 5 % ergänzt und aufgeschlagen. Weiterhin wurden handelsübliche Klebeetiketten auf den Zellstoff aufgebracht und 20 min bei 50 °C aufgeschlagen. An der Suspension und dem daraus gewonnenen Filtrat wurden Untersuchungen bezüglich des Ablagerungspotenzials der freigewordenen klebenden Verunreinigungen durchgeführt. Die Versuchsvorbereitungen sind dem Experimentellen Teil unter 14.1.3 zu entnehmen.

9.1 Messungen in Suspension

Die Ablagerungsmessungen in Suspension wurden ausschließlich bei 1 % Stoffdichte (Birkenzellstoff) durchgeführt, da sich höhere Stoffdichten mit dem ARS apparativ nicht mehr bewältigen lassen. Die Ergebnisse der Messungen sind in Abb. 74 dargestellt.

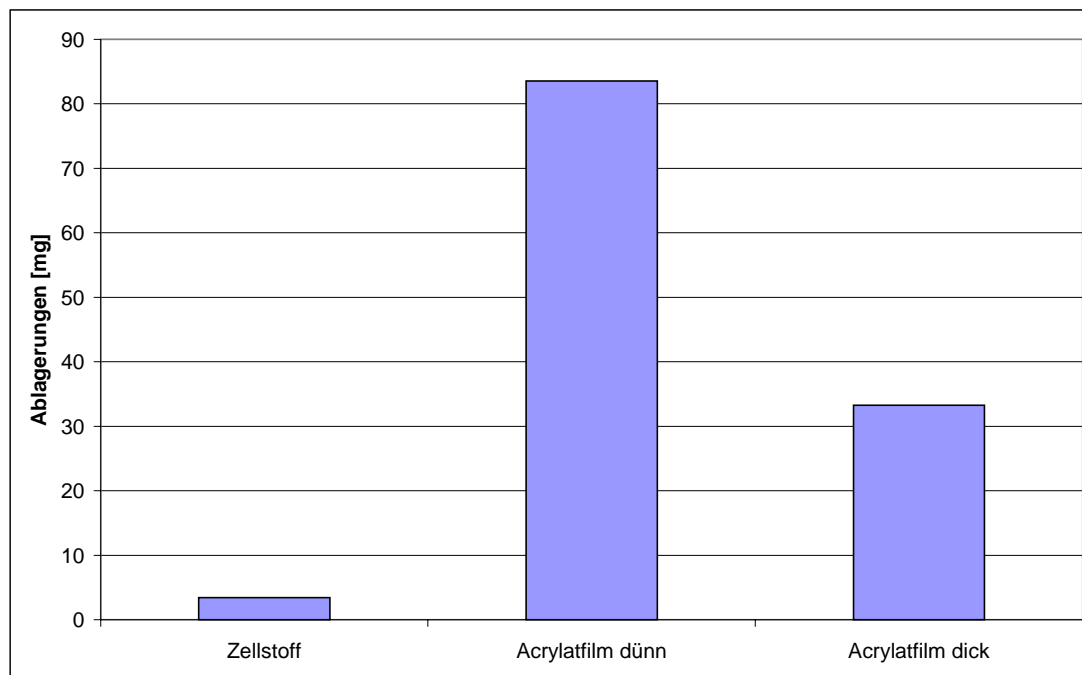


Abb. 74: Ablagerungen aus wiederaufgeschlagenen Acrylatfilmen. Messung in Suspension (1 % SD)

Bei allen Adsorptionsmessungen in der Suspension wurden auf dem Sieb Makrostickies beobachtet. Diese sind durch die gravimetrischen Messungen prinzipiell nicht von den Mikrostickies differenzierbar. Die Menge der am Sieb niedergeschlagenen Stickies lag je nach Kleberart zwischen 40 mg und 140 mg, also deutlich höher als die Menge der Mikrostickies in den Filtraten, welche in Abb. 75 dargestellt sind.

9.2 Messungen im Filtrat

Die Abhängigkeit der Ablagerungen von Filmdicke des Klebers und Stoffdichte beim Aufschlagen wurde untersucht. Die Ergebnisse zeigt Abb. 75.

Es wurde die Adsorption am Sieb von auf Zellstoff aufgetragenen Klebern bei 1 % und 5 % Stoffdichte nach Einweichen, Aufschlagen und Siebfiltrieren gemessen. Dafür wurden in allen Fällen 0,4 g Kleber pro 800 ml Probenlösung eingesetzt.

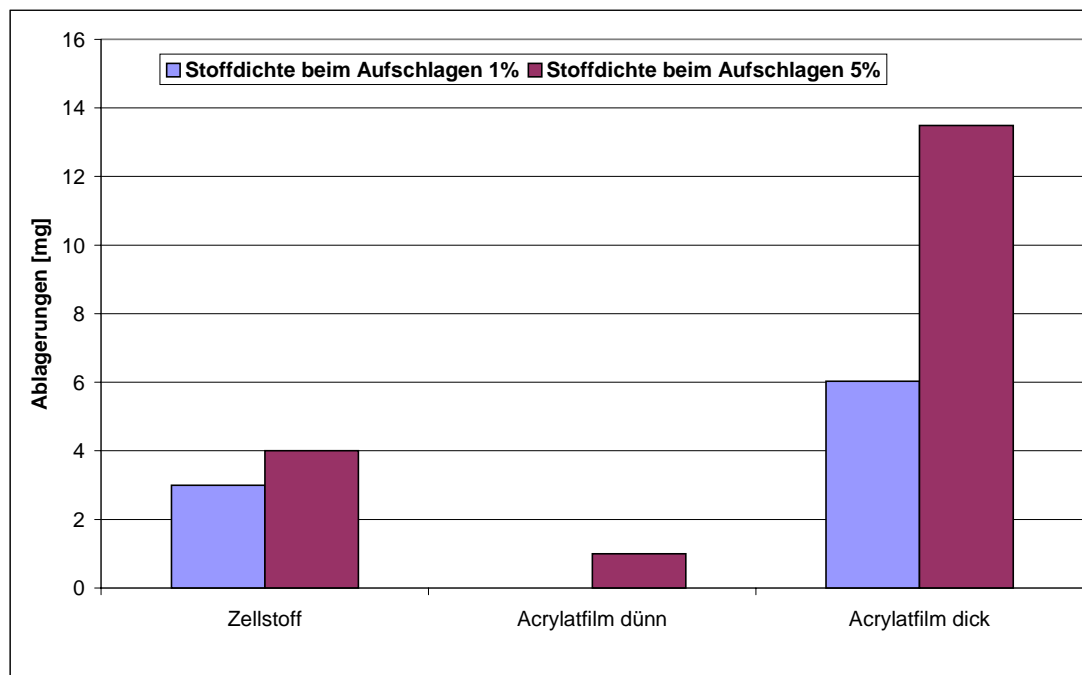


Abb. 75: Einfluss der Stoffdichte beim Aufschlagen der Kleberfilme verschiedener Dicke auf die Ablagerungen

Dabei wurde beobachtet, dass der dickere Kleberfilm beim acrylatbasierenden Kleber Herma 6T stärkere Ablagerungen produziert als der dünne Film. Bei Messungen in der Suspension ergibt die dünnere Kleberschicht höhere Ablagerungen als die dickere Kleberschicht. Im Filtrat ist es umgekehrt. Aus der dünneren Kleberschicht entsteht ein höherer Anteil an Makrostickies.

9.3 Abhängigkeit der Adsorption am Sieb von der Einsatzmenge Klebstoff

Für diesen Versuch wurde Birkenzellstoff mit einer Stoffdichte von 5 % sowie 1 % bzw. 3 % Klebstoff bezogen auf Zellstoff eingesetzt. Die Probenvorbereitung erfolgte wie unter 14.1.3 beschrieben. Es wurde durchweg eine Verringerung der Ablagerungen mit steigender Einsatzmenge an Klebstoff gefunden. Der abfiltrierbare Anteil steigt mit dem Klebstoffeinsatz, wie in Abb. 76 dargestellt ist.

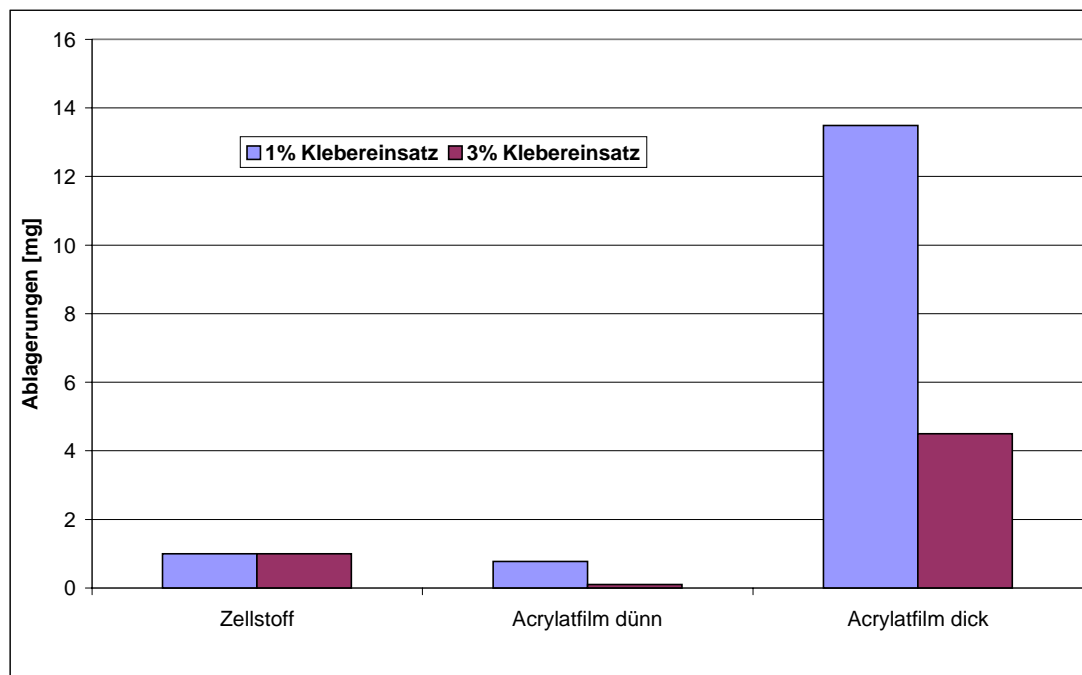


Abb. 76: Ablagerungen wiederaufgeschlagener Klebstofffilme in Abhängigkeit von der Einsatzmenge Kleber

10 Untersuchung von realen Kreislaufwässern aus der Papierproduktion

Nach den ermutigenden Ergebnissen an Modellsystemen sollte der Rotierende-Sieb-Analysator auch unter realitätsnäheren Bedingungen getestet werden. Im Labormaßstab ist es unmöglich, z.B. die Strömungsverhältnisse einer Full-Scale-Papiermaschine zu simulieren, es sollte aber die Eignung der Apparatur überprüft werden, Kreislaufwasserproben von realen Papiermaschinen zu untersuchen, um zu sehen, ob diese Offline-Messung für die Praxis relevante Aussagen liefern kann.

Da gefunden wurde, dass unter den für Modellsysteme entwickelten Bedingungen die Ablagerungen zu gering für eine sichere Auswertung waren, wurde die Einstellung der optimalen Reaktionsbedingungen hierbei an einem Kreislaufwasser einer Papiermaschine für graphische Papiere unternommen.

Die ungefähre Zusammensetzung der Stoffprobe war wie folgt:

- 70 % DIP (Deinked Pulp, aufbereitetes Altpapier)
- 15 % TMP (Thermomechanical Pulp, Thermomechanisch gewonnene Fasern)
- 15 % Füllstoff (Kaolin bzw. Calciumcarbonat)
- Verunreinigung: Polyacrylat

Zunächst wurde getestet, ob über Variation der Expositionszeit eine Erhöhung der Ablagerungen zu erreichen wäre. Die Ergebnisse sind in Abb. 77 dargestellt.

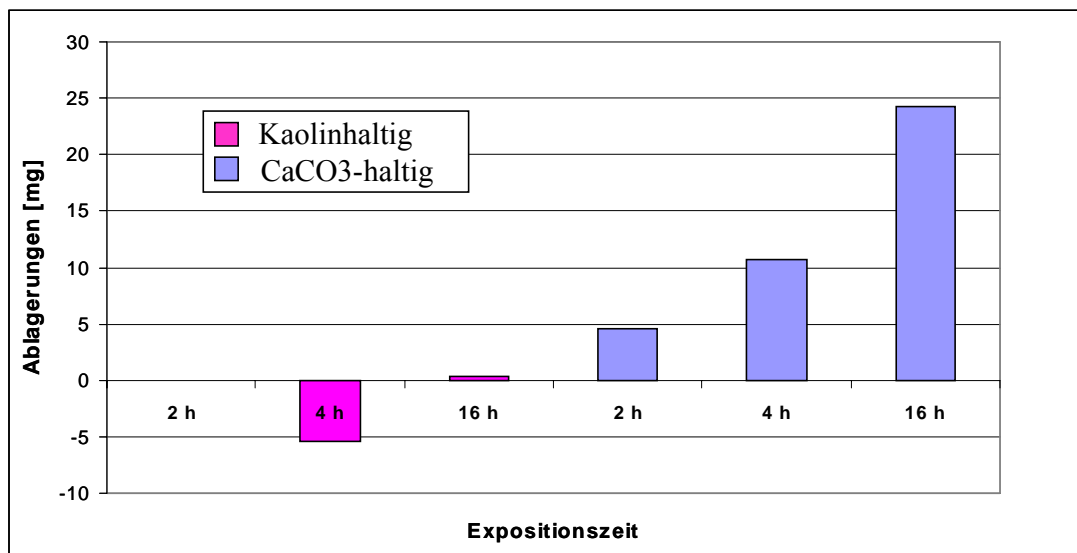


Abb. 77: Einfluss der Expositionszeit auf die Ablagerungen aus Praxiswässern

Zwar ist zu sehen, dass die Ablagerungen der CaCO₃-haltigen Proben mit der Expositionszeit ansteigen, für die kaolinhaltige Probe kann dies jedoch nicht gefunden werden.

10.1 Messungen mit Zwischentrocknung

Abb. 78 zeigt, dass die Ablagerungen unter den Bedingungen einer Zwischentrocknung, die im Folgenden erläutert wird, deutlich ansteigen. Auch die kaolinhaltige Probe liegt nun im gut auswertbaren Bereich.

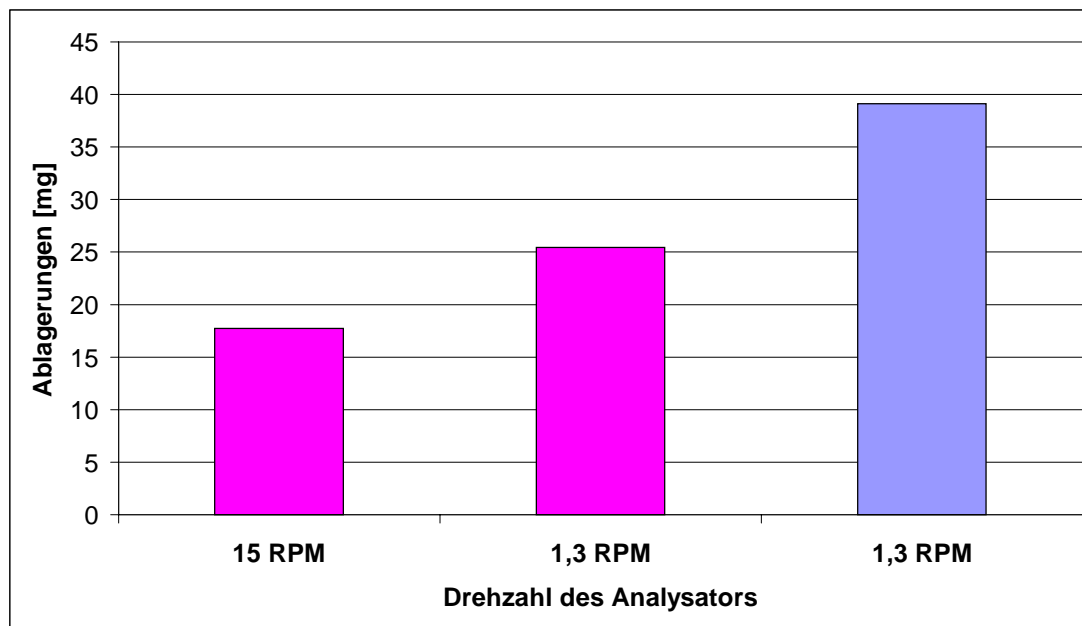


Abb. 78: Ablagerungen aus Realwässern mit Zwischentrocknung (rot: kaolinhaltig, blau: calciumcarbonathaltig)

Des Weiteren ist aus der Abbildung zu ersehen, dass die Ablagerungen mit geringer werdender Drehzahl des Analysators ansteigen. Dies liegt konträr zu den vorangegangenen Messungen ohne Trocknung, in denen eine höhere Drehzahl des Analysators wegen der Scheranfälligkeit der die Modellstörstoffe stabilisierenden Dispergierung zu höheren Ablagerungen geführt hat.

Die Erklärung für dieses Verhalten kann in der Betrachtung zweier in Konkurrenz stehender Effekte gefunden werden. Eine höhere Scherung begünstigt höhere Ablagerungen. Die Trocknung der Sieboberfläche tut dies auch. Apparaturbedingt erhält man eine bessere Trocknungswirkung, je langsamer der Analysator läuft. Der überwiegende Effekt scheint der Einfluss der Trocknung zu sein, da man höhere Ablagerungen erhält als für die Bedingungen einer höheren Scherung bei schlechterer Trockenleistung. Eine Übersicht gibt Abb. 79.

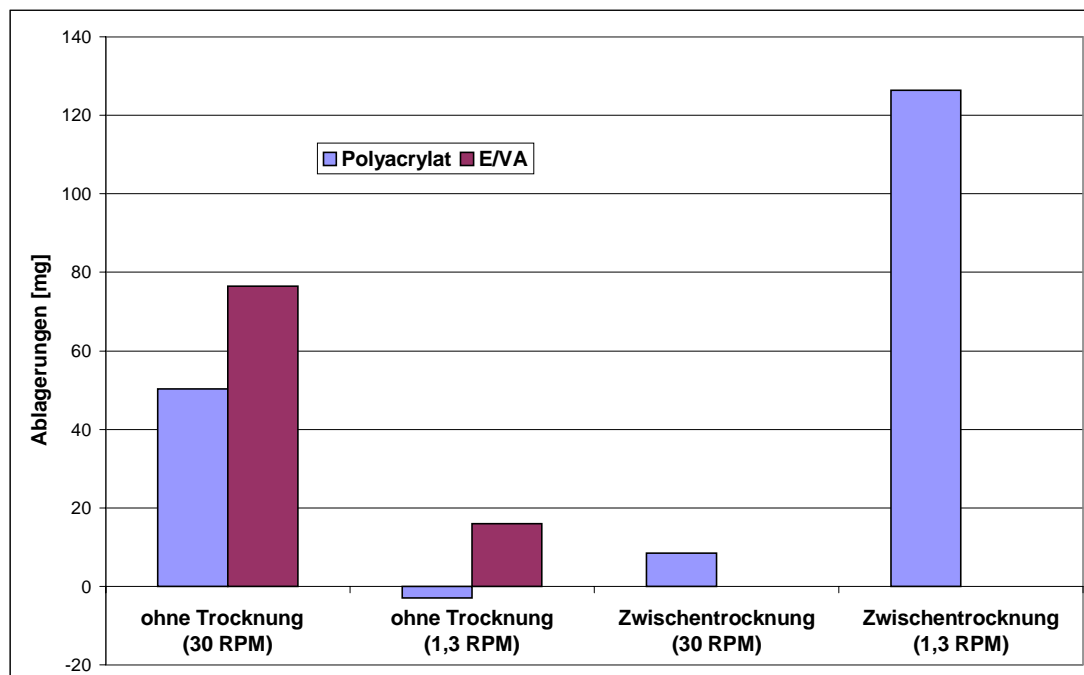


Abb. 79: Einfluss von Scherung und Trocknung auf die Ablagerung der Modellstörstoffe

Um die Trocknungsbedingungen reproduzierbarer zu machen, wurde eine Trockenhaube entwickelt, die für einen gleichbleibenden Abstand des Föns von dem Sieb und mittels Diffusorblechen für eine gleichmäßige Verteilung des Luftstroms sorgen soll, wie in Abb. 80 dargestellt.

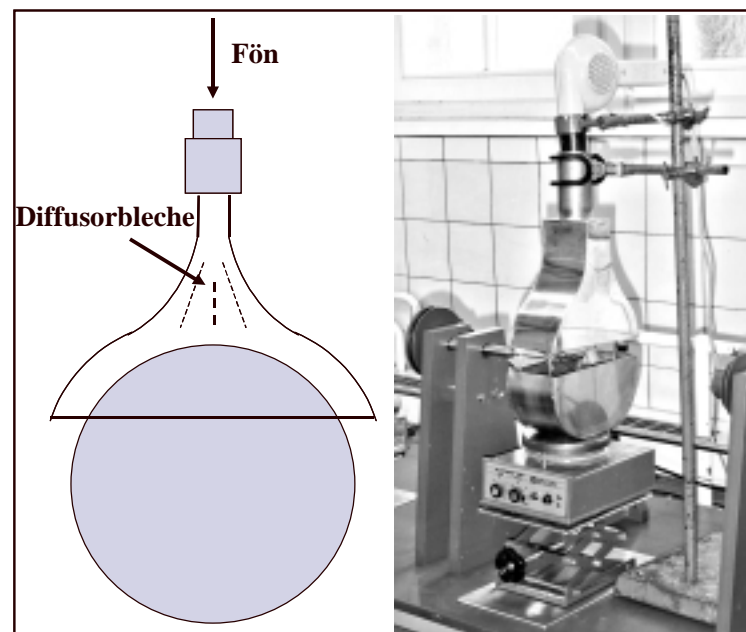


Abb. 80: Abbildung der Trockenhaube

Die beiden konkurrierenden Effekte Trocknung und Scherung sind in Abb. 81 schematisch gegenübergestellt.

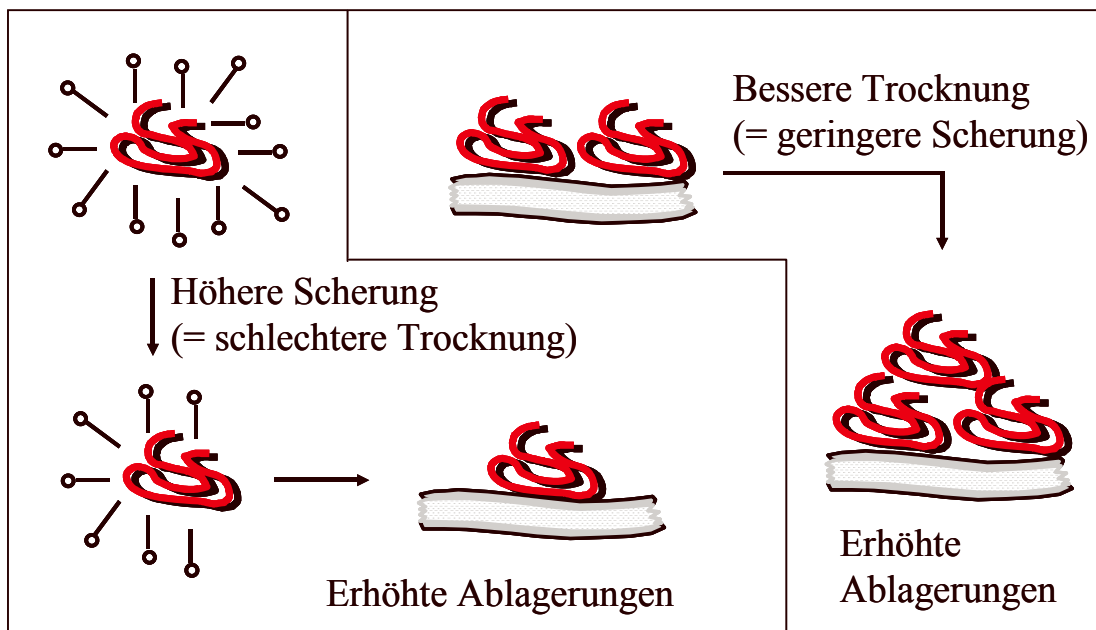


Abb. 81: Einfluss von Scherung und Trocknung auf die Ablagerung klebender Verunreinigungen

Zur weiteren Optimierung der Versuchsparameter wurde die Ablagerung von Polyacrylat in Abhängigkeit von der Trocknungstemperatur getestet. Wie Abb. 82 zeigt, ergibt die beste Trocknung die höchsten Ablagerungen. Die weiteren Versuche wurden bei einer Trocknungstemperatur von 90 °C durchgeführt, welche die Maximaltemperatur ist, die über den gewünschten Zeitraum aufrecht erhalten werden kann.

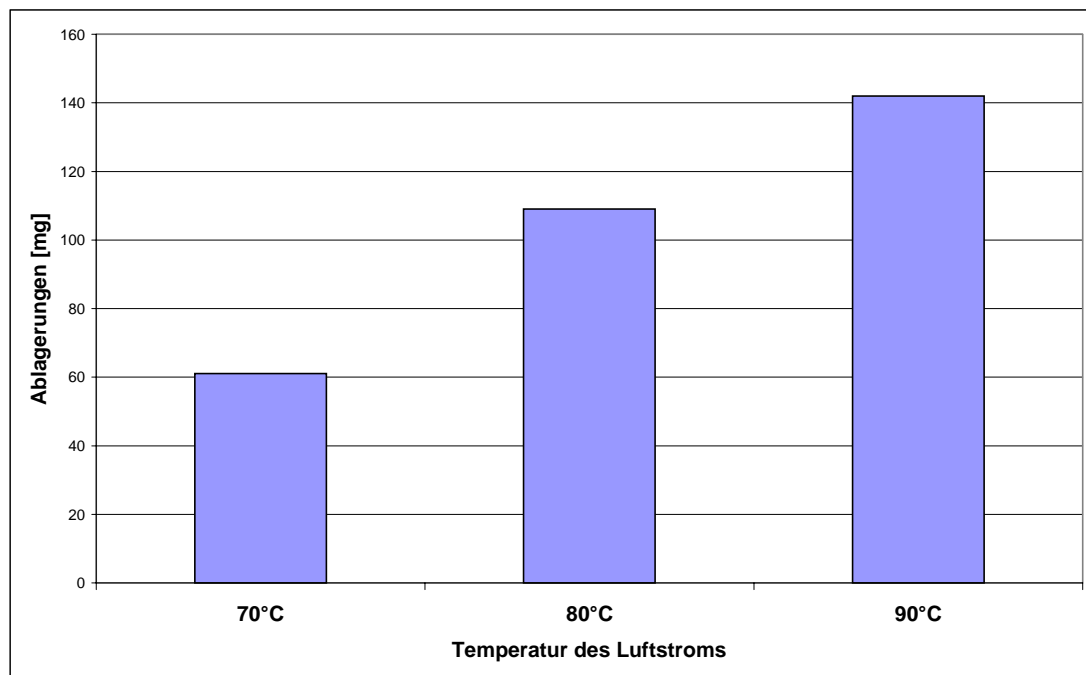


Abb. 82: Ablagerung von Polyacrylat in Abhängigkeit von der Temperatur des Luftstroms

Die Zugabe ablagerungsverhindernder Additive ergab kein ermutigendes Ergebnis, wie in Abb. 83 zu sehen ist.

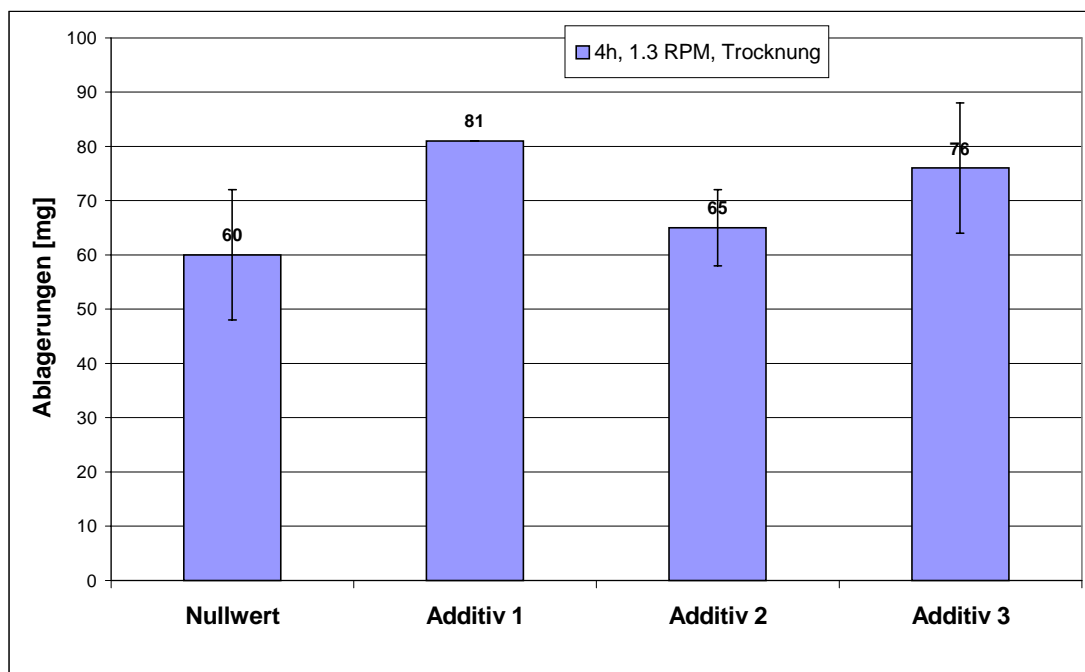


Abb. 83: Zugabe ablagerungsverhindernder Additive zu den Test-Realwässern

Bei den hier als „Additiv“ bezeichneten Zusätzen handelte es sich um spezielle industrielle Versuchsprodukte auf Tensidbasis.

Nach der Entwicklung der Zwischentrocknung und der Ermittlung der günstigsten Parameter bei ihrem Einsatz wurden weitere Realwässer aus einer Papierfabrik untersucht. Abb. 84 zeigt den Stoffaufbereitungsprozess dieses Werkes und die Stellen, an denen die Proben entnommen worden waren, die von der Firma zur Verfügung gestellt wurden.

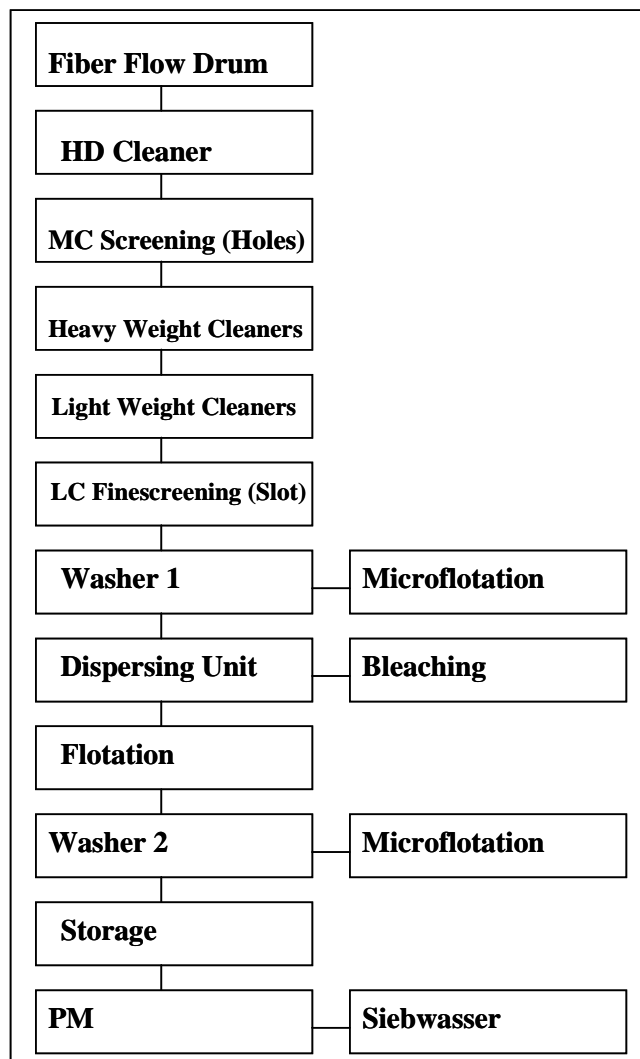


Abb. 84: Stoffaufbereitungsschema

Die Charakterisierung der eingesetzten Realwässer ist Tabelle 7 zu entnehmen.

Tabelle 7: Charakterisierung realer Wässer aus einer Papierproduktion

	Probe Wäscher 1	Probe Wäscher 2
pH-Wert	7,1	7,0
Leitfähigkeit [mS/cm]	4,4	4,2
Ladung [mmol/l]	-0,05	-0,07
Feststoffgehalt [g/l]	7,7	6,7

Die vorliegenden Wasserproben wurden den Wäschern 1 und 2 (Mikroflotationen) entnommen, die u.a. durch eine Flotationsanlage getrennt sind. Demnach sollte die Probe aus Wäscher 2 eine geringere Störstoffbelastung aufweisen als die Probe aus Wäscher 1.

Erneut ergaben die Messungen mit eingesetzter Zwischentrocknung erhöhte Ablagerungen. Dies ist in Abb. 85 dargestellt.

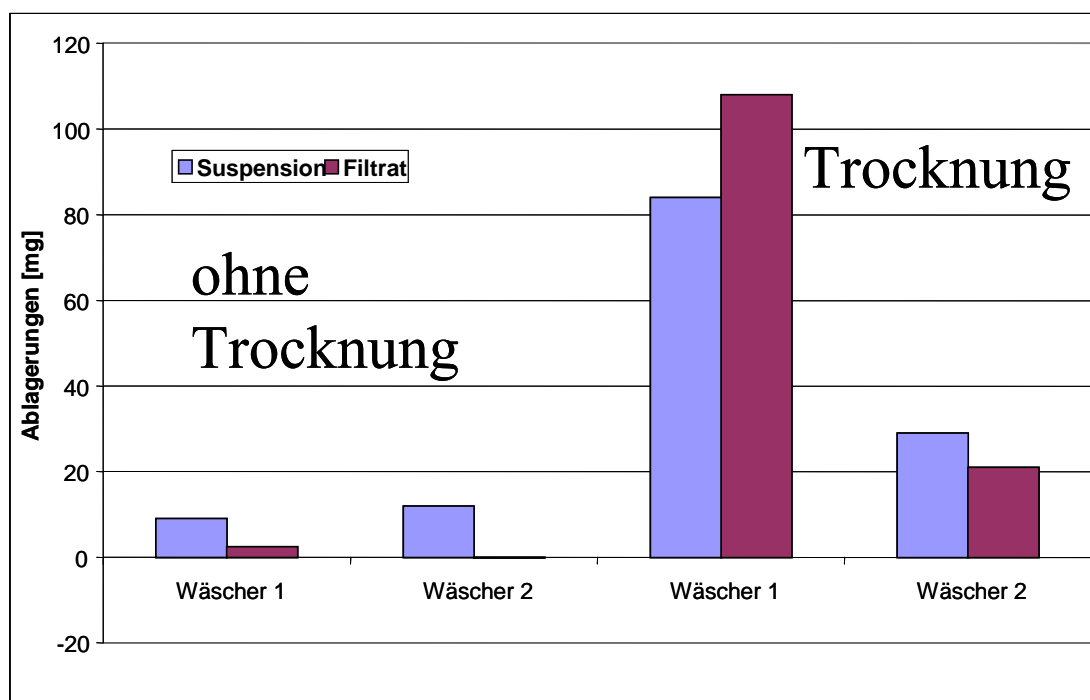


Abb. 85: Untersuchungen an Realwässern mit und ohne Trocknung

Die Wirkung der von der Firma eingesetzten Flotation kann mittels des ARS bestätigt werden. Unter den Bedingungen der Zwischentrocknung werden in der Probe aus Wäscher 2, die eine Flotationsstufe mehr hinter sich hat als die Probe aus Wäscher 1, deutlich weniger Ablagerungen gefunden.

10.2 Test von Talkum als Störstofffänger in Realwässern

Der Einfluss von Talkum auf die Ablagerungsneigung der in den Realwasserproben enthaltenen klebenden Verunreinigungen wurde untersucht. Es sollte gezeigt werden, ob das Talkum als Störstofffänger die Ablagerungen reduziert oder ob es, wie in anderen Systemen festgestellt (7.1), in die Ablagerungen eingebaut wird und diese erhöht. Die Ergebnisse dieser Versuche zeigt Abb. 86.

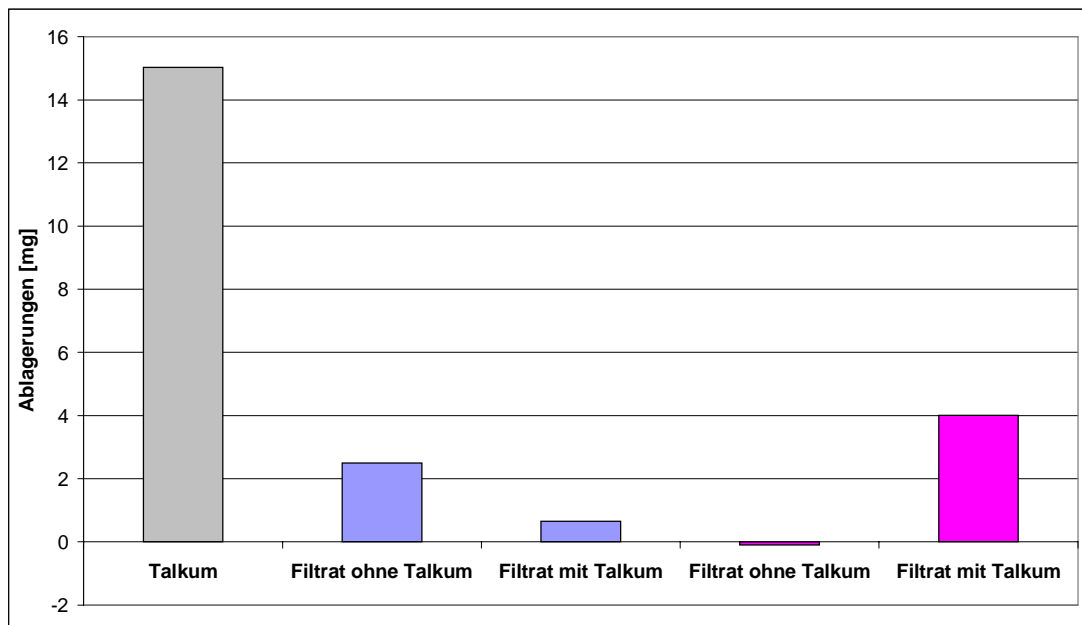


Abb. 86: Ablagerungen der Realwässer nach dem Zusatz von Talkum (blau: Wäscher 1, rot, Wäscher 2)

Abb. 86 zeigt eine Abnahme der Ablagerungen in der filtrierte Probe des Wäschers 1. Diese kann darauf zurückzuführen sein, dass das Talkum als Störstofffänger wirkt und die klebenden Verunreinigungen durch Adsorption neutralisiert. Ein Einbau des Talkums in die Ablagerungen kann hier nicht nachgewiesen werden. Der Anstieg der Ablagerungen in dem eigentlich weniger belasteten Filtrat des Wäschers 2 kann darauf zurückzuführen sein, dass ein Überschuss an Talkum im Vergleich zu den klebenden

Verunreinigungen vorliegt und sich dieses überschüssige Talkum am Sieb ablagert. Die Ablagerungstendenz des reinen Talkums in wässriger Suspension (4 g / 800 ml) ist dem Nullwert zu entnehmen.

11 Papiertechnologische Eigenschaften kationisierter Zellstoffe

11.1 Mahlbarkeit der derivatisierten Zellstoffe

Zur Ermittlung der papiertechnologischen Eigenschaften wurden Laborblätter der verschieden derivatisierten Eukalyptussulfitzellstoffe mit Hilfe eines Rapid-Köthen-Blattbildners hergestellt.

Werden ungemahlene Zellstoffe zur Papierherstellung verwendet, erhält man Blätter mit geringen Festigkeiten, niedriger Rohdichte und oftmals unbefriedigender Formation. Dieses Eigenschaftsprofil ist für die meisten kommerziellen Papiere nicht akzeptabel. Eine Verbesserung dieser Eigenschaften kann durch mechanische Mahlung der zugrunde liegenden Zellstoffe erreicht werden. Da der Mahlvorgang je nach Zellstoff und erwünschtem Zielmahlgrad sehr viel Energie benötigen kann, ist das Mahlverhalten eines Zellstoffs auch aus ökonomischer Sicht beim Papierherstellungsprozess von großer Bedeutung. Aus diesem Grund wurde das Mahlverhalten derivatisierter Zellstoffe untersucht und mit dem des unbehandelten Ausgangszellstoffs verglichen. Die Mahlung erfolgte in einer Jokro-Mühle.

Die Bestimmung des Mahlgrades basiert auf der Messung des Entwässerungsverhaltens einer Faserstoffsuspension mit definierter Zusammensetzung. Beim Ablaufen der Suspension durch den Siebboden eines Schopper-Riegler-Mahlgradprüfers, eines genormten Gefäßes, bildet sich eine Faserschicht aus, deren Dichte die Geschwindigkeit des Wasserdurchtritts bestimmt.

Die Mahlgrade der Zellstoffe in Abhängigkeit von der Mahldauer sind Abb. 87 bis Abb. 89 zu entnehmen.

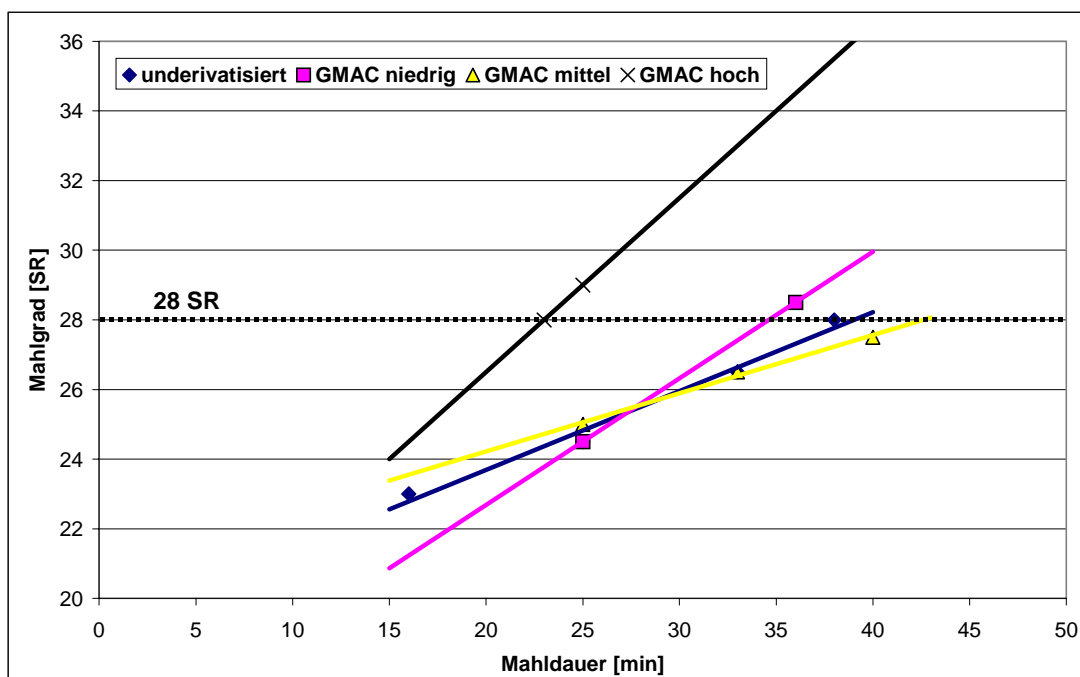


Abb. 87: Mahlgradentwicklung der Glycidyltrimethylammoniumzellstoffe (GMAC)

Abb. 87 zeigt, dass sich der Mahlaufwand für die mit Glycidyltrimethylammoniumchlorid schwach und mittelstark derivatisierten Zellstoffe untereinander und auch im Vergleich zu dem underivatisierten Ausgangszellstoff relativ wenig unterscheidet. Der Mahlgrad von 28 SR wird in 35-40 min Mahldauer erreicht. Der stark kationisierte Zellstoff benötigt einen sehr viel geringeren Mahlaufwand von 23 min, um den Zielmahlgrad von 28 SR zu erreichen.

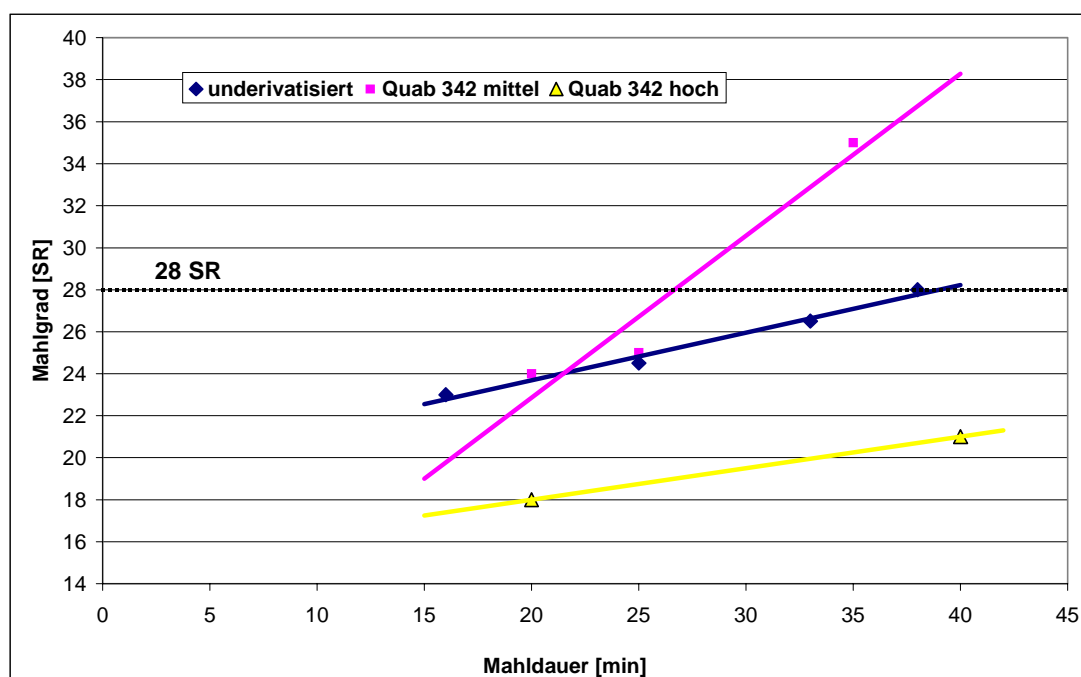


Abb. 88: Mahlgradentwicklung der Glycidyl dimethyldodecylammoniumzellstoffe (Quab 342)

Der mit Glycidyl dimethyldodecylammoniumchlorid mittelstark derivatisierte Zellstoff erreicht den Zielmahlgrad 15 min eher als der underivatisierte. Der hoch kationisierte Zellstoff erreicht selbst nach 40 min Mahldauer den Zielmahlgrad von 28 SR nicht und wurde bei allen Versuchen mit einem Mahlgrad von 21 SR eingesetzt. Dieses überraschende Verhalten kann auch damit zusammenhängen, dass der Zellstoff durch die tensidische Struktur seiner Substituentenmoleküle zu erheblicher Schaumbildung neigt. Diese ist bei der hochderivatisierten Modifikation möglicherweise so stark, dass ein inniger Kontakt des Mahlwerks mit dem Zellstoff unterbunden wird und dieser somit eine stark verminderte Mahlleistung erfährt. Eine analoge Wirkung könnte man auch durch einen „Schmiereffekt“ des tensidischen Zellstoffs erhalten. Die hydrophoberen Fasern begünstigen auch allgemein die Entwässerung und täuschen so bei der angewandten Methode einen niedrigeren Mahlgrad vor.

Eine vergleichbare Zunahme des Schopper-Riegler-Wertes bei gleicher Mahldauer wurde für andere modifizierte Zellstoffe in der Literatur bereits dokumentiert.^{85,86} Eine Erklärung dieses Effekts liegt darin, dass die Faserwand durch die Derivatisierung leichter defibrillierbar und damit hydrophiler wird.

So benötigen die leicht und mittelstark gepfropften Zellstoffe einen erheblich geringeren Mahlaufwand als der sehr „harte“ underivatisierte Eukalyptussulfitzellstoff, wie Abb. 89 zu entnehmen ist.

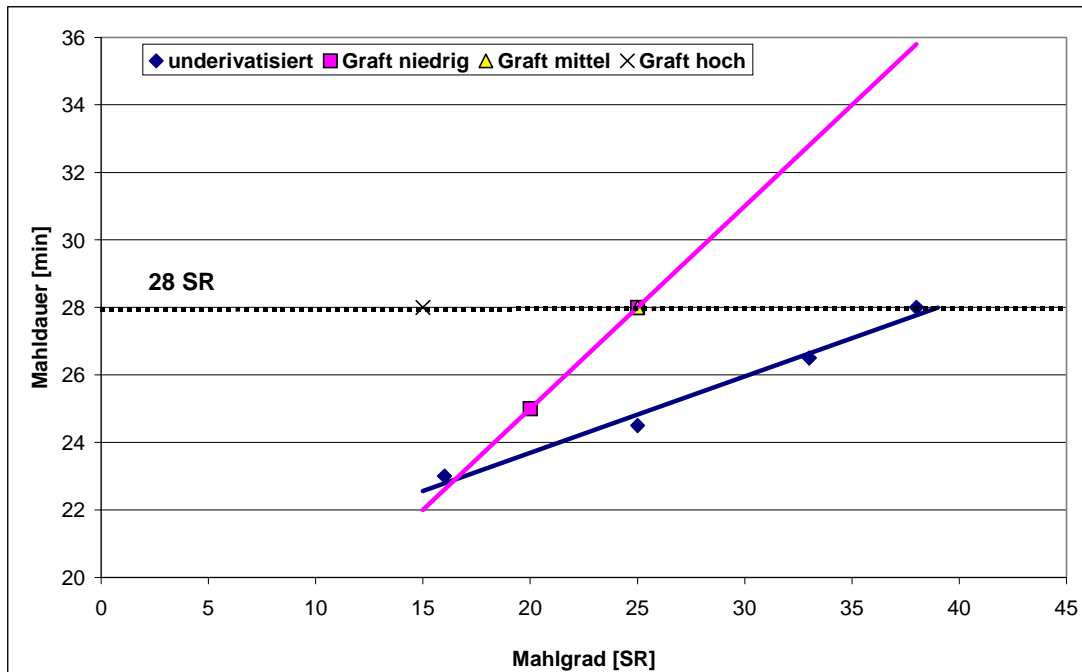


Abb. 89: Mahlgradentwicklung der kationisch gepfropften Zellstoffe

Noch extremer ist die Eigenschaftsveränderung bei dem hochgepfropften Produkt. Benötigt der underivatisierte Zellstoff noch eine Mahldauer von 38 min, um auf einen Schopper-Riegler-Wert von 28 zu kommen, so erreicht der durch Pfropfung hochderivatisierte Zellstoff diesen Wert schon nach einer Mahldauer von 15 min.

In der Literatur wurde für kationisch analog gepfropften Buchensulfitzellstoff ein Absinken des Mahlgrades bei gleicher Mahldauer beobachtet, wenn in einer Mischung aus underivatisiertem und kationisch gepfropftem Buchensulfitzellstoff der Anteil des derivatisierten Zellstoffs erhöht wurde.⁶⁵ Da sich diese Untersuchungen auf Buchen- und nicht auf Eukalyptuszellstoff beziehen, ist keine direkte Vergleichbarkeit gegeben. So zeigt der dort untersuchte underivatisierte Buchensulfitzellstoff nach einer Mahldauer von 15 min einen Mahlgrad von 37 SR, wohingegen der underivatisierte Eukalyptuszellstoff, der in dieser Arbeit eingesetzt wurde, nach 15 min Mahldauer einen Mahlgrad von 23 SR aufwies. Die Pfropfung wirkt bei dem Eukalyptuszellstoff, der eine erheblich festere Faserstruktur aufweist, als Mahlhilfe.

Grundsätzlich steigt der Schopper-Riegler-Wert eines Zellstoffs mit wachsendem Feinstoffgehalt und wachsender Faserflexibilität an, da sich die Fasern bei der Entwässerung dichter zusammenlagern können und der Feinstoff die Faserzwischenräume zusetzt, was die Entwässerung verlangsamt. Durch das Einbringen mechanischer Energie werden die Fasern bei der Mahlung zudem teilweise defibrilliert, was sich ebenfalls hemmend auf die Entwässerung auswirkt.

Weitere Faktoren, die Einfluss auf das Entwässerungsverhalten haben, wie z.B. Temperatur, Leitfähigkeit, pH-Wert, Additivzusatz und mechanische Beanspruchung, wurden bei den durchgeführten Messungen konstant gehalten, so dass für die verbesserte Mahlbarkeit der derivatisierten Zellstoffe nur eine verbesserte Defibrillierung, eine gesteigerte Faserflexibilisierung oder die vermehrte Bildung von Feinstoff in Frage kommt. Dies wäre durch Fraktionierung mittels einer McNett-Zelle und einer anschließenden Analyse mit einem Kajaani-Gerät zur Messung der Teilchengrößenverteilung zu überprüfen.

Bei Untersuchung des Mahlverhaltens anderer kationisch derivatisierter Zellstoffe beobachtete Käufer ebenfalls einen derartigen Einfluss der Derivatisierung auf die Mahlbarkeit.³² Er schloss daraus auf eine Verminderung der Wasserstoffbrücken in den kationisierten Faserbereichen. Die in dieser Arbeit gefundene erleichterte Generierung von Feinstoff bei den kationischen Zellstoffen stützt diese Hypothese. Zur Defibrillierung und zur Freisetzung von Feinstoff müssen Wasserstoffbrücken gebrochen werden, was durch die bei der Mahlung mechanisch eingebrachte Energie möglich gemacht wird. Wenn die in die Cellulose bei der Modifizierung eingeführten Gruppen die Anzahl der Wasserstoffbrücken reduzieren, kann bei gleicher eingebrachter Mahlergie eine größere Menge von Feinstoff erzeugt werden und die Fasern können leichter defibrilliert werden, da die Energie nicht mehr in so hohem Maße zur Spaltung von Wasserstoffbrücken benötigt wird.

Die Mahldauer für die einzelnen zur Blattbildung eingesetzten Zellstoffe wurde individuell so gewählt, dass ein Mahlgrad von 28 SR erreicht wurde. Eine Ausnahme bildete der mit Quab 342 hochderivatisierte Zellstoff, der aus oben beschriebenen Gründen mit einem Mahlgrad von 21 SR zur Blattbildung herangezogen wurde. Die Blätter wurden mit einem Einsatz von 2,4 g otro Zellstoff pro Blatt hergestellt.⁸⁷

11.1.1 Einfluss der Derivatisierung auf die Rohdichte von Laborblättern

Die Rohdichte ist eine der Grundeigenschaften eines Papierblatts. Sie hängt sehr stark vom jeweiligen Mahlgrad ab. Die hergestellten Blätter hatten alle den gleichen Mahlgrad von 28 SR und waren daher gut vergleichbar. Eine Ausnahme bildet der mit Quab 342 hoch derivatisierte Zellstoff, der mit einem Mahlgrad von 21 SR eingesetzt wurde, wie unter 11.1 begründet.

Die gemittelte Rohdichte der erzeugten Blätter ist in Abb. 90 dargestellt.

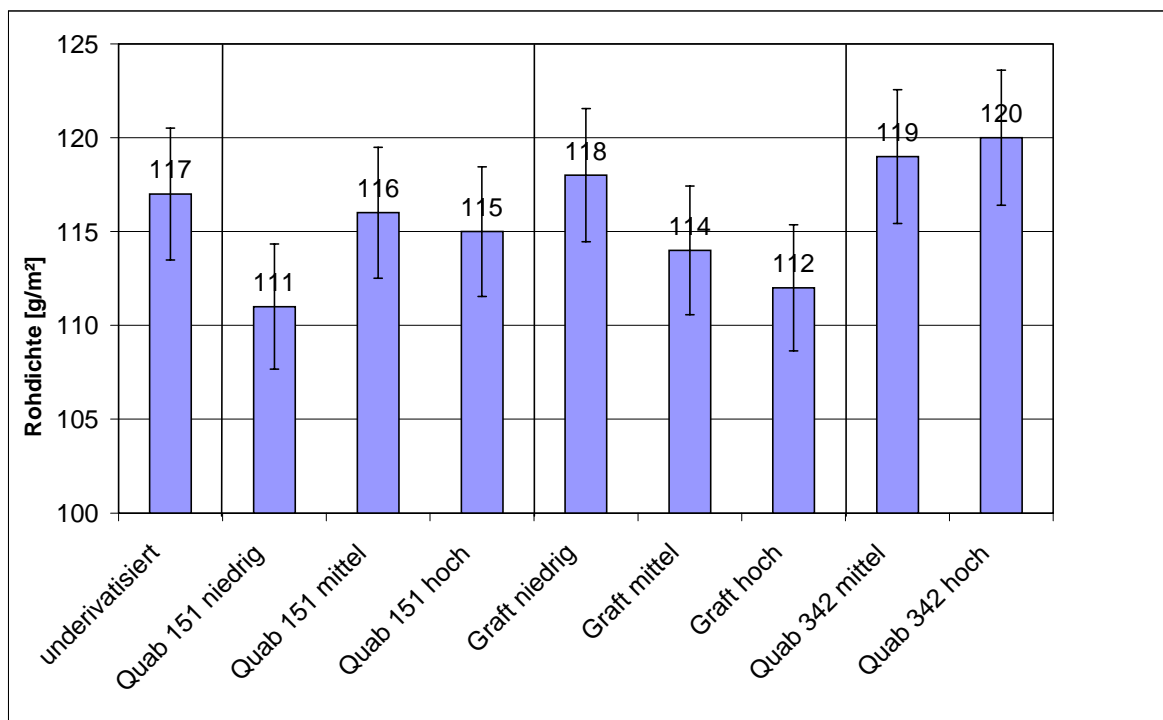


Abb. 90: Rohdichte der Laborblätter

Der bei stärkerer Mahlung vermehrt vorhandene Feinstoff füllt die Lücken zwischen den Fasern und sorgt für eine Erhöhung der Rohdichte. Auch wird durch die bessere Hydratation die Faserflexibilität erhöht und somit ein innigeres Aneinanderschmiegen der Fasern begünstigt.

Es wurde gefunden, dass die Rohdichte der mit derivatisiertem Zellstoff hergestellten Blätter im Falle der gepfropften Zellstoffe mit steigendem Derivatisierungsgrad stetig leicht abnimmt. Dies kann dadurch erklärt werden, dass die langen Pfropfäste dem oben beschriebenen Aneinanderschmiegen der Fasern entgegenwirken (Wirkung als Abstandhalter [„Spacer“]).

Auch das kurzkettige Reagenz GMAC bewirkt dieses Verhalten. Hier muss die Erklärung eher in dem stärkeren abstoßenden Einfluss der zugänglichen kationischen Gruppen aufeinander gesucht werden, welcher ebenfalls eine zu starke Annäherung der Fasern verhindert.

Lediglich bei dem mit dem langkettigen Quab 342 modifizierten Zellstoff ist eine Erhöhung der Rohdichte zu finden, die mit steigendem Derivatisierungsgrad ansteigt. In diesem Fall scheinen die schlechter zugänglichen kationischen Gruppen einen weniger starken Einfluss aufeinander auszuüben als beim GMAC. Der Einfluss der C12-Ketten ist im Vergleich zu den gepfropften Zellstoffen wohl nicht ausreichend, um eine vergleichbare Spacerwirkung zwischen den einzelnen Fasern auszuüben.

Im Allgemeinen kann die Rohdichte auch als Indikator für die mechanischen Festigkeiten der Blätter gewertet werden, da sie für gewöhnlich mit einer Erhöhung der Anzahl an Faser-Faser-Bindungen einhergeht, was die Grundlage höherer Festigkeiten darstellt.

11.2 Mechanische Eigenschaften

Die Papierfestigkeit hängt im Wesentlichen von der Bindung zwischen den Fasern ab. Eine chemische Modifikation eines Teiles dieser Fasern kann sich direkt durch die Veränderung der Art von Faser-Faser-Kontakten auswirken (anstelle von Hydroxylgruppen finden sich bei den kationisierten Zellstoffen Alkyl- und quaternäre Ammoniumgruppen). Einen indirekten Einfluss hat das veränderte Mahlverhalten.

Die Mahlung von Zellstoff führt zu höheren Festigkeitswerten des daraus hergestellten Papiers. Dies lässt sich zum Einen durch die Freisetzung von Feinstoff erklären, der sich bei der Blattbildung in den Faserzwischenräumen absetzt. Dabei bildet er beim Trocknen zu den Fasern in seiner Nachbarschaft Wasserstoffbrückenbindungen aus, was zu einer erhöhten Festigkeit des Systems führt. Zum Anderen führt die ebenfalls mit der Mahlung verbundene Defibrillierung aufgrund steigender Faseroberflächen und –flexibilität zu einer vergrößerten Zahl an Zwischenfaserbindungen. Der Abfall bei zu starker Mahlung, der sogenannten Übermahlung, kommt durch den dann überwiegenden Effekt der Faserkürzungen und Beeinträchtigung der Einzelfaserfestigkeit zustande.

Die Blattfestigkeiten wurden nach Normmethoden bestimmt, allen Messungen der papiertechnischen Eigenschaften ging eine Klimatisierung der Blätter unter genormten Bedingungen voraus.

11.2.1 Kationische Eukalyptuszellstoffe

11.2.1.1 Reißlänge und Bruchwiderstand

Unter der Reißlänge versteht man die Länge eines Papierstreifens genormter Dicke, die dazu führt, dass er, an einem Ende aufgehängt, infolge seines Eigengewichts reißen würde. Die diesem Vorgang entgegenwirkende Kraft ist der Bruchwiderstand. Er beschreibt die Festigkeit eines Blattes bei einer Zugdeformation.

Verweise zur Durchführung dieser Messungen sind dem Experimentellen Teil dieser Arbeit unter Kapitel 14.5.2 zu entnehmen.

Abb. 91 zeigt die Reißlänge der Blätter von derivatisierten Zellstoffen in Abhängigkeit von dem Derivatisierungsgrad.

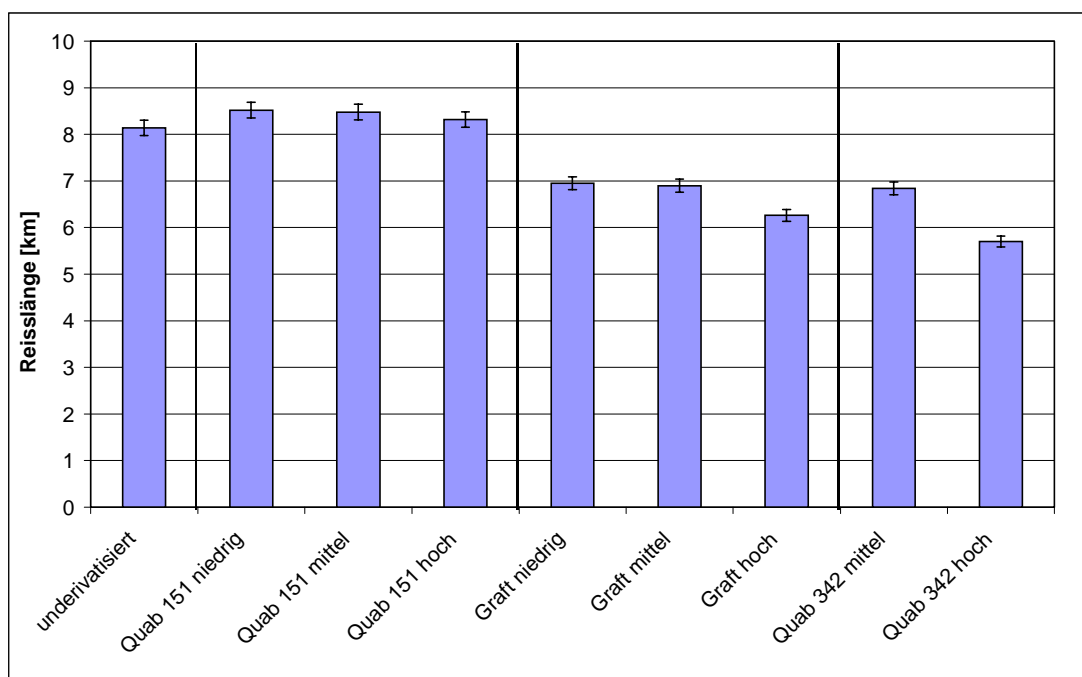


Abb. 91: Trockenreißlängen der Laborblätter modifizierter Zellstoffe (Quab 151: Glycidyltrimethylammoniumzellstoff, Quab 342: Glycidyl-dimethyldodecylammoniumzellstoff, Graft: kationisch gepfropfter Zellstoff)

Die kurzkettigen kationischen Derivatisierungsmoleküle scheinen aufgrund gegennamiger Ladungen attraktive elektrostatische Wechselwirkungen zu negativen Fasern in ihrer Nachbarschaft einzugehen und somit die Festigkeit zu erhöhen.

Für die Blätter der mit Quab 342 kationisierten bzw. der gepfropften Zellstoffe ist ein Abfall der Trockenreißlängen mit dem Derivatisierungsgrad zu verzeichnen, der auf der Spacerwirkung der langkettigen Derivatisierungsmoleküle beruhen kann, welche die Ausbildung von Wasserstoffbrücken zwischen den einzelnen Fasern erschweren und somit destabilisierend wirken.

Beide direkt kationisierten Zellstoffe zeigen ein Festigkeitsverhalten, das nach dem Verlauf der Rohdichte ihrer Laborblätter nicht zu erwarten gewesen wäre.

Der Bruchwiderstand fällt wie die Reißlänge für die langkettig modifizierten Zellstoffblätter mit steigendem Derivatisierungsgrad ab, wie in Abb. 92 verdeutlicht wird. Die mit GMAC derivatisierten Zellstoffe, bei der Reißlänge noch verbessert, liefern Blätter auf etwa gleichbleibendem Niveau.

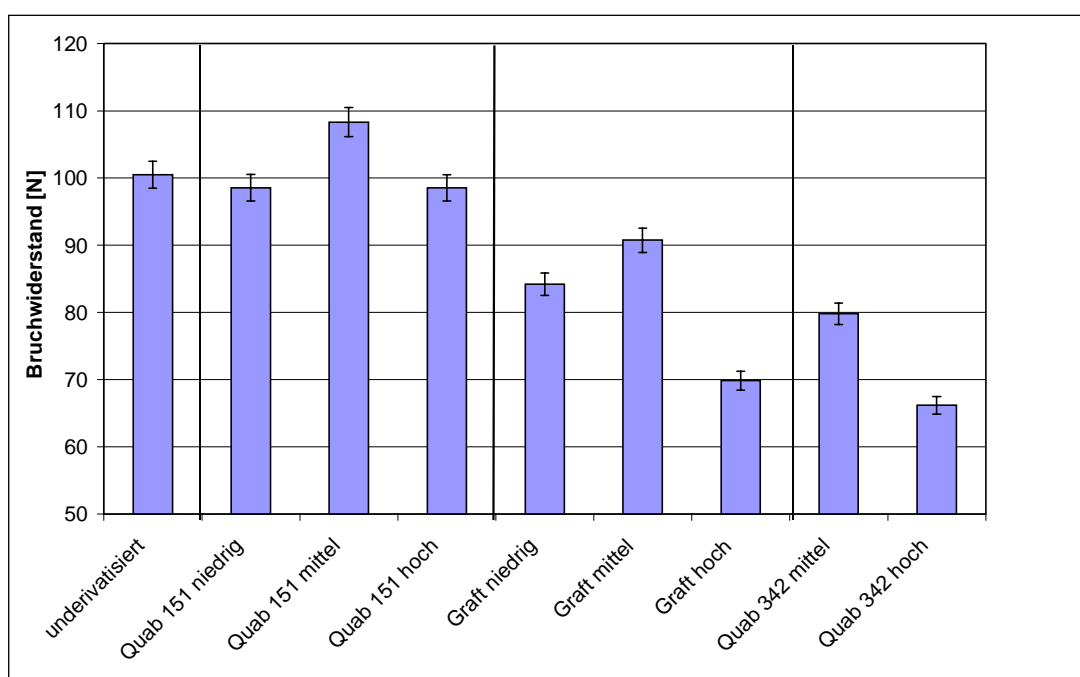


Abb. 92: Bruchwiderstand der Laborblätter (Quab 151: Glycidyltrimethylammoniumzellstoff, Quab 342: Glycidyldimethyldodecylammoniumzellstoff, Graft: kationisch gepfropfter Zellstoff)

11.3 Optische Eigenschaften

11.3.1 Weißgrad und Opazität

Die Opazität stellt ein Maß für die Lichtundurchdringlichkeit eines Blattes dar. Der Weißgrad ist die relative Menge des reflektierten Lichtes. Die Bestimmung beider Werte erfolgte wie in Kapitel 14.5.3 beschrieben mit BaSO_4 als Weißstandard. Bedingt durch die wachsende Anspruchshaltung der papierverarbeitenden Industrie werden durch Zusatz von optischen Aufhellern, meist auf Basis von Stilben⁸⁸, sogar höhere Weißgrade als die durch den Weißstandard BaSO_4 festgelegten 100% ermöglicht.

In dieser Arbeit wurden kationische Zellstoffe nach der Cerionenmethode sowie über Direktkationisierung mit Glycidyltrimethylammoniumchlorid (Quab 151) bzw. mit Glycidyldimethyldodecylammoniumchlorid (Quab 342) in jeweils drei verschiedenen hohen Kationisierungsgraden hergestellt. Der Tappi-Weißgrad der daraus hergestellten Nutschenblätter wurde mittels eines Reflektometers (Elrepho 2000) bestimmt. Erläuterungen zu den Weißgradmessungen und der zugrunde liegenden Theorie finden sich unter 2.4.4.

Den Abb. 93 und Abb. 94 ist zu entnehmen, dass die Kationisierung des Buchensulfitzellstoffs mit einer initialen Weiße von 80,7 % durch die Direktkationisierung mit den Quab-Produkten nur sehr geringe Weißgradverluste mit sich bringt. Der Weißgrad nimmt auch mit steigender Derivatisierung nicht signifikant zu.

Bei dem nach der Cerionenmethode kationisierten Zellstoff ist demgegenüber ein deutlicher Weißgradverlust zu verzeichnen. Dieser wird mit steigender Derivatisierung immer signifikanter, wie Abb. 95 zu entnehmen ist.

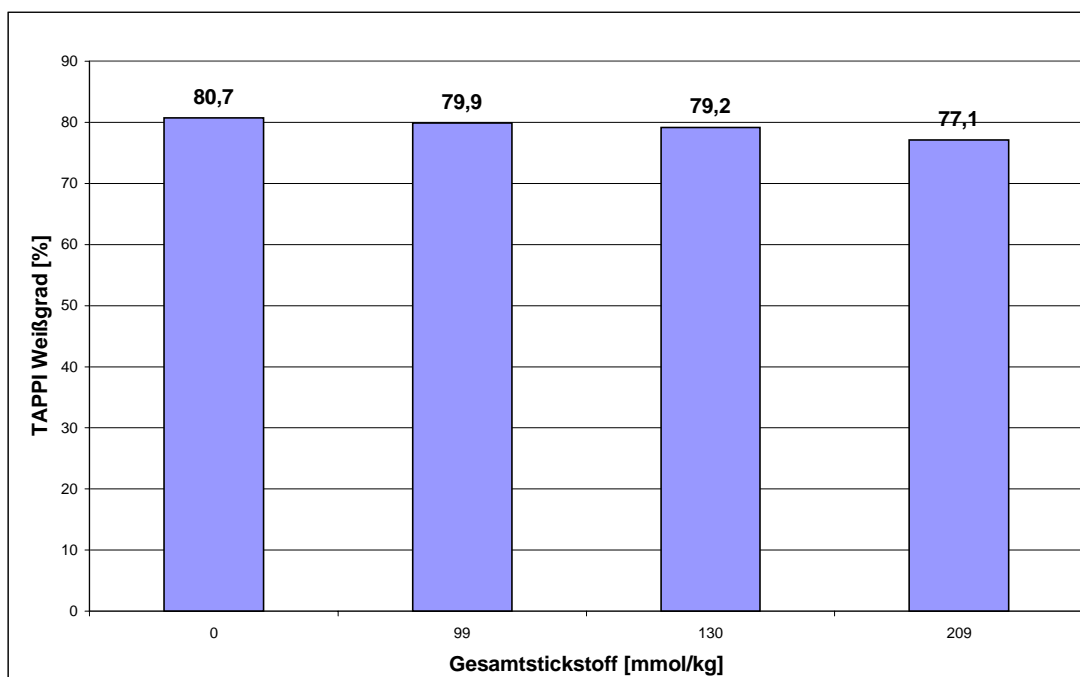


Abb. 93: Weißgradveränderung nach Kationisierung von Buchensulfitzellstoff mit GMAC, gemessen am Nutschenblatt

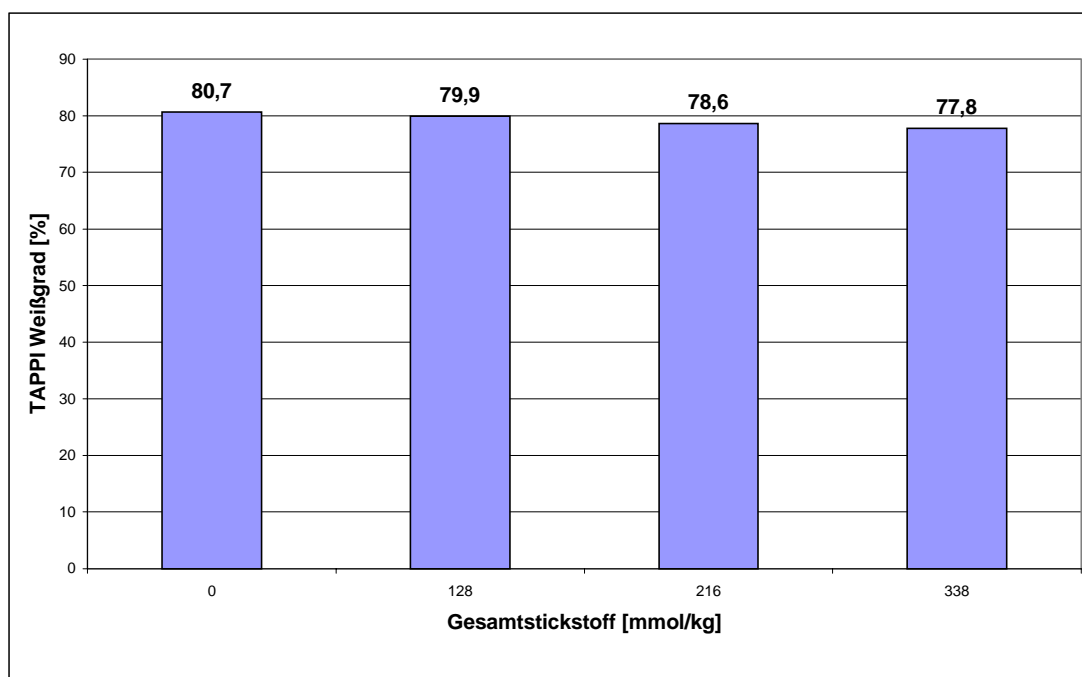


Abb. 94: Weißgradveränderung nach Kationisierung von Buchensulfitzellstoff mit Glycidyltrimethylammoniumchlorid, gemessen am Nutschenblatt

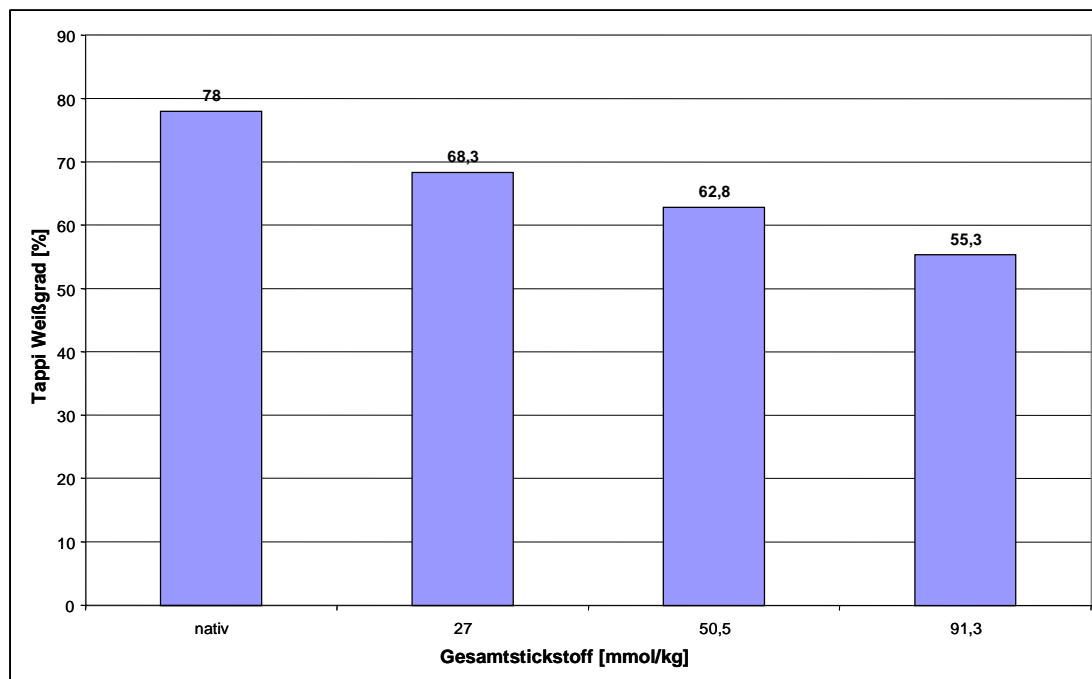


Abb. 95: Weißgradveränderung nach Kationisierung von Buchensulfitezellstoff mit TMAEMA und Acrylamid nach der Cerionenmethode, gemessen am Nutschenblatt

11.4 Untersuchungen zur Verfärbung der nach der Cerionenmethode gepfropften Buchensulfitezellstoffe

Da dieser Weißgradverlust der einzige offensichtliche Nachteil einer ansonsten eleganten Kationisierungsmethode ist, wurden die Ursachen dieses Effektes untersucht.

11.4.1 Einfluss der Initiatormenge

Abb. 96 zeigt, dass erwartungsgemäß der Pfropfungsgrad, hier charakterisiert durch den Gesamtstickstoffgehalt, mit steigender Zugabe der Initiatorverbindung Cerammoniumnitrat ansteigt.

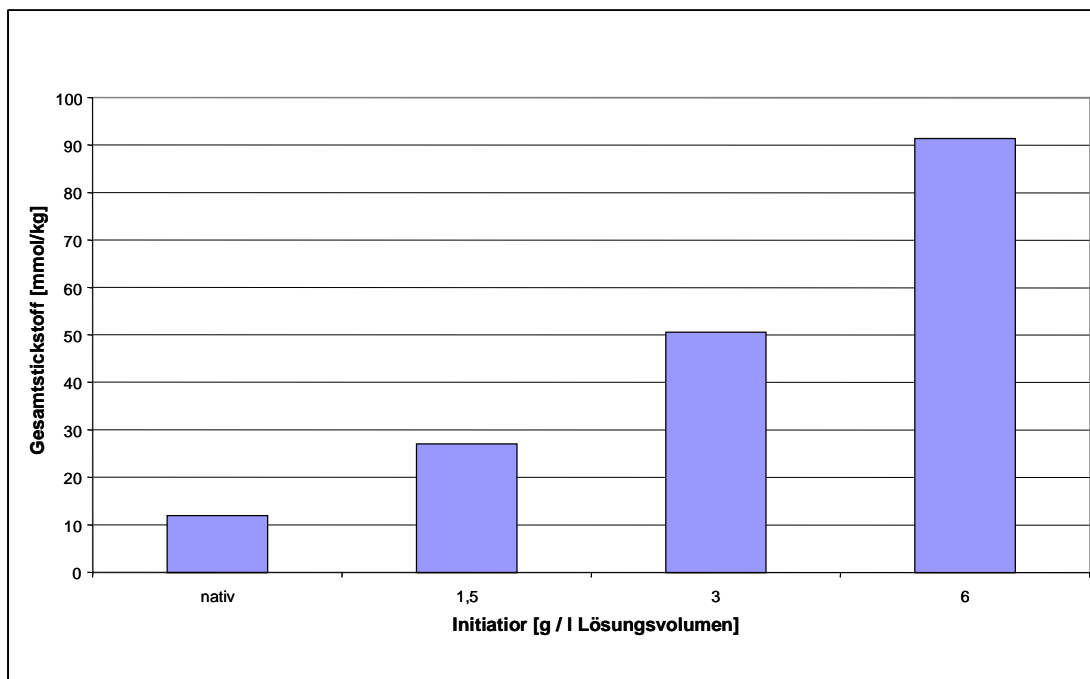


Abb. 96: Abhängigkeit von Gesamtstickstoffgehalt und Initiatormenge bei der Cerionenmethode

Somit könnte der Weißgradverlust mit dem eingesetzten Initiator zusammenhängen.

11.4.2 Einfluss des Initiator-Anions

Zunächst wurde untersucht, ob das Initiator-Anion NO_3^- einen Einfluss auf den Weißgrad haben könnte. Zu diesem Zweck wurden zwei Zellstoffe unter gleichen Bedingungen gepfropft, der eine mit Cerammoniumnitrat, der andere mit Cerammoniumsulfat als Initiator.

Abb. 97 ist zu entnehmen, dass der Weißgradverlust für beide Initiatorsysteme in derselben Größenordnung liegt. Aus diesem Grund wurde ein Einfluss des Initiatoranions verworfen, da unwahrscheinlich ist, dass sowohl das NO_3^- als auch das SO_4^{2-} -Anion denselben Effekt verursachen können.

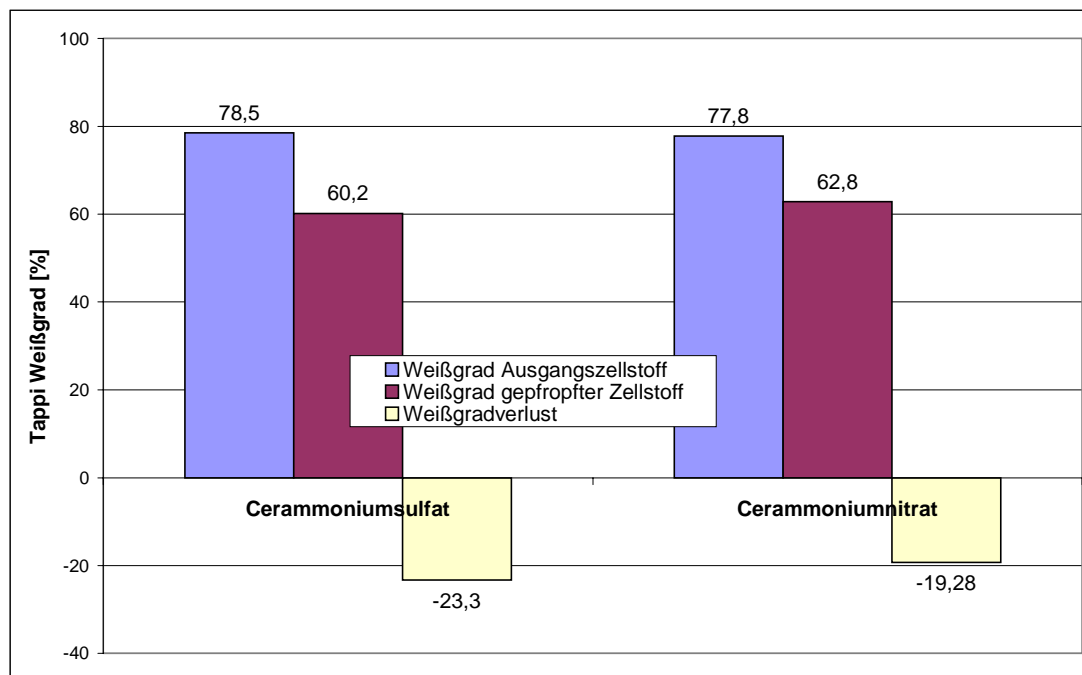


Abb. 97: Einfluss der Anionen der Initiatorverbindungen auf den Weißgrad

11.4.3 Einfluss des Ligningehaltes

Im Folgenden konzentrierten sich die Untersuchungen auf eine Wechselwirkung zwischen dem Cer(IV)-Ion und dem im Zellstoff vorhandenen Lignin.

Abb. 98 kann entnommen werden, dass das Lignin, hier ausgedrückt durch die Kappazahl des Zellstoffs, ausschlaggebend für die Dunkelfärbung ist. Bei Fichtenzellstoffen der Kappazahlen 7,5 und 1,9 ist kein nennenswerter Unterschied im Weißgradverlust zu erkennen. Schon geringe Mengen an Lignin scheinen ausreichend, um die Verfärbung hervorzurufen. Gepfropfte Baumwoll-Linters, welche kein Lignin enthalten, erfahren hingegen keine Abnahme des Weißgrades bei der Pfropfung. Auch bei Eukalyptuszellstoff der Kappazahl 8, welcher Lignin, aber anderer Zusammensetzung als Fichtenlignin enthält, wird keine Abnahme des Weißgrads gefunden.

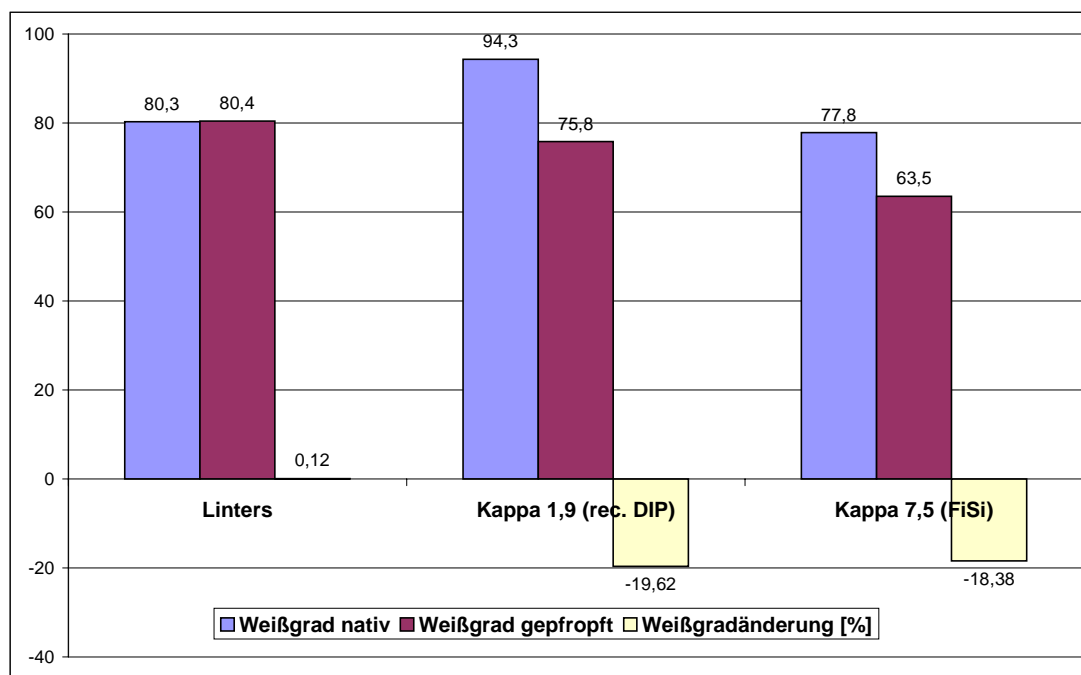


Abb. 98: Weißgradänderung unterschiedlicher Zellstofftypen durch die Cerionenreaktion

In der Literatur finden sich zur Cerionenmethode hauptsächlich Umsetzungen mit Stärke und Linters, weswegen auf die Problematik der Verfärbung, die dabei nicht auftritt, nicht eingegangen wird.

11.4.4 Umsetzung von Cerammoniumnitrat mit Lignin-Modellsubstanzen und Identifizierung der der Verfärbung zugrunde liegenden Reaktion

Im Modellversuch wurden chemisch verschiedene Lignin-Modellsubstanzen, wie dargestellt in Abb. 99, mit Cerammoniumnitrat umgesetzt.

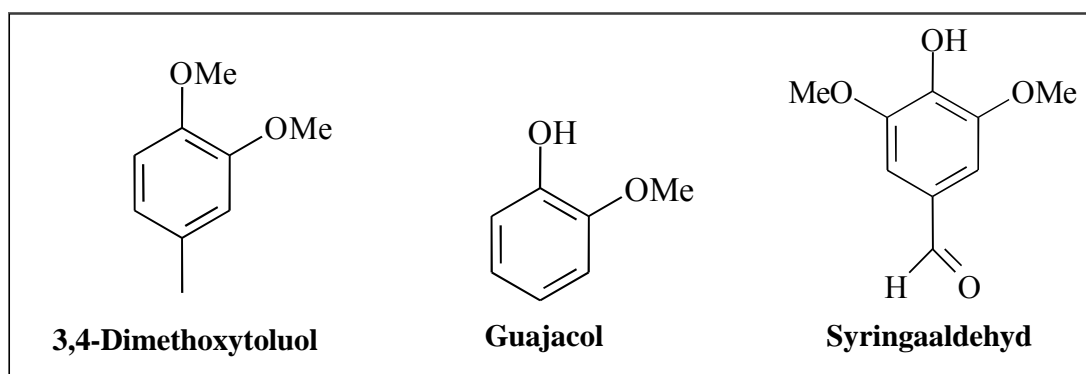


Abb. 99: Strukturen der Lignin-Modellsubstanzen

Gelöst in Dioxan wurden die Modellsbstanzten mit Cer(IV)ammoniumnitrat-Lsg. versetzt, dabei zeigte Guajacol eine starke Braunfärbung (auch in wässriger Emulsion), Syringaaldehyd reagierte schwächer und 3,4-Dimethoxytoluol reagierte nicht.

Der Unterschied zwischen den drei eingesetzten Substanzen liegt in der unterschiedlich gut zugänglichen oder gar nicht vorhandenen phenolischen Hydroxygruppe. Bei Guajacol ist diese sterisch wenig gehindert, beim Syringaaldehyd ist sie stärker sterisch gehindert und bei 3,4-Dimethoxytoluol ist keine freie Phenolgruppe vorhanden.

Die der Färbung des Zellstoffs zugrunde liegende Reaktion konnte aufgrund der vorliegenden Ergebnisse als eine Komplekxierungsreaktion des Cer(IV)ammoniumnitrats mit sterisch wenig gehinderten phenolischen Hydroxylgruppen identifiziert werden. Diese Reaktion wurde von Duke und Smith 1940 als Ligandenaustauschsreaktion wie in Abb. 100 formuliert⁸⁹:

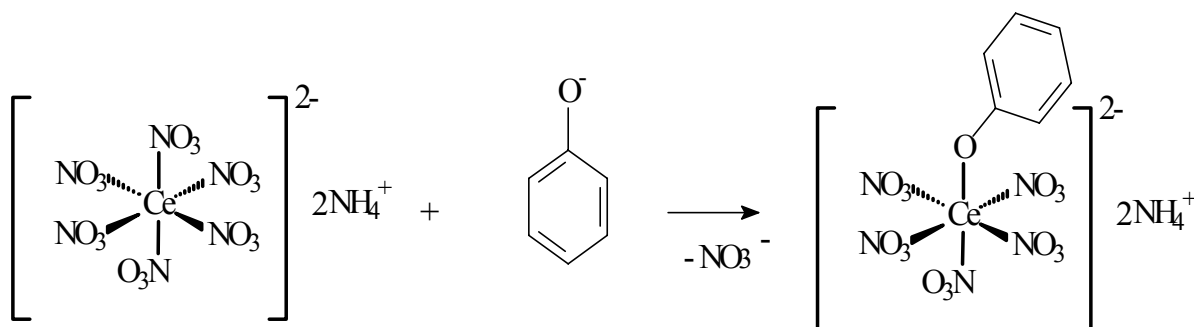


Abb. 100: Reaktion von Phenol mit $[Ce(NO_3)_6]^{2-}$ nach Duke und Smith

An Zellstoffen, die nur über sehr geringe Mengen der fraglichen Ligninkomponenten verfügen, ist die Cerionenmethode eine gute Möglichkeit der Pfropfung von Cellulose. Um weitere Zellstoffe für diese Methode verfügbar zu machen, ist weitergehende Forschung nötig. Eine ligninentfernende Bleiche allein scheint nicht ausreichend, da selbst der Fichtenzellstoff mit der niedrigen Kappa-Zahl 1,9 noch unverminderte Verfärbungen aufwies. Eine Definition der Kappa-Zahl und ihre experimentelle Ermittlung ist dem Experimentellen Teil unter 14.5.4 zu entnehmen.

Der Eukalyptuszellstoff hat als Laubholz naturgemäß vermehrt Syringylgruppen, die die Färbungsreaktion wie beschrieben prinzipiell weniger stark zeigen als die im Nadelholz vorherrschenden Guajacylgruppen.

Alle Versuche zur Herstellung kationischer Störstoffadsorber wurden, wenn nicht anders angegeben, mit Eukalyptuszellstoff durchgeführt, um die Leistungsfähigkeit des gepfropften Zellstoffs unabhängig von den Beeinträchtigungen durch die Verfärbung zu beurteilen.

11.4.5 Weißgrad der derivatisierten Eukalyptuszellstoffe

Von den verschieden derivatisierten Eukalyptussulfitzellstoffen wurden Laborblätter hergestellt, deren Weißgrade in Abb. 101 aufgeführt sind.

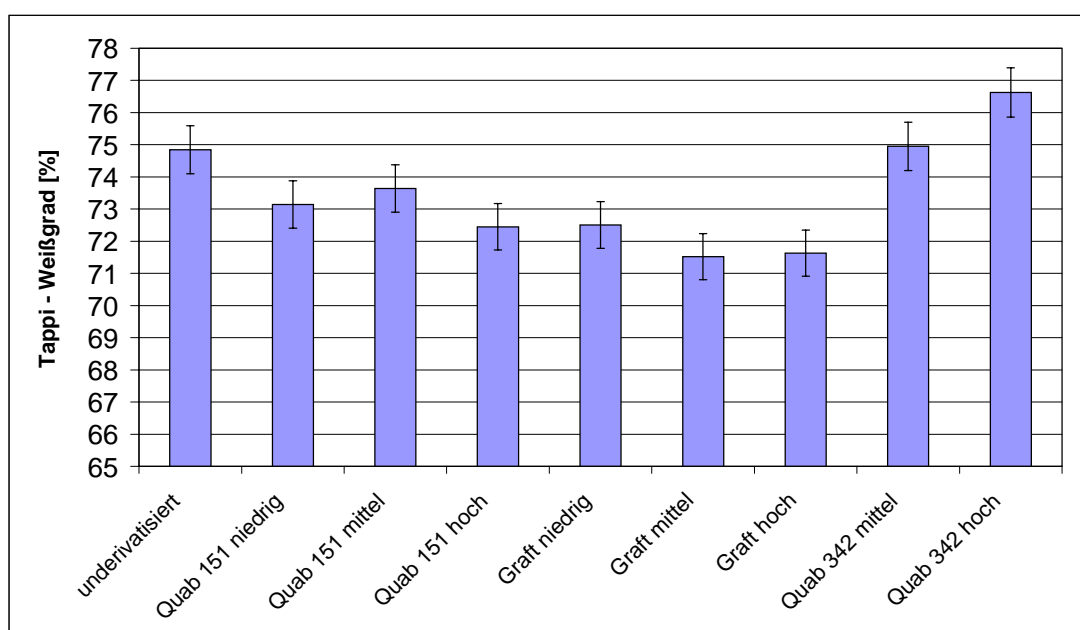


Abb. 101: Weißgrad der Laborblätter verschieden derivatisierter Eukalyptuszellstoffe (Quab 151: Glycidyltrimethylammoniumzellstoff, Quab 342: Glycidyldimethyldodecylammoniumzellstoff, Graft: kationisch gepfropfter Zellstoff)

Abb. 101 ist zu entnehmen, dass der Weißgrad der kationisierten Eukalyptussulfitzellstoffe für die gepfropften und die mit Glycidyltrimethylammoniumchlorid direkt kationisierten Zellstoffe im Vergleich zu der underivatisierten Nullprobe mit steigendem Derivatisierungsgrad abnimmt. Im Vergleich zu dem in Abb. 95 angeführten Weißgradverlust für die Nutschenblätter der gepfropften Fichtensulfitzellstoffe ist die Abnahme von maximal ca. 3 Punkten Weiße relativ gering.

Die mit Quab 342 direkt kationisierten Zellstoffe zeigen sogar einen höheren Weißgrad als der unterivatisierte Zellstoff, welcher sich mit steigender Derivatisierung noch erhöht. Dies könnte damit zusammenhängen, dass diese Zellstoffe eine geringere Faser-Faser-Bindungsfläche aufweisen. Eine große Faser-Faser-Bindungsfläche führt wohl zu einer Verbesserung der mechanischen Eigenschaften, aber wegen des Verlustes an streuender Fläche zu einer Verringerung des Streukoeffizienten und damit des Weißgrades.

Die in Abb. 102 dargestellte Opazität der Laborblätter zeigt bei den direkt kationisierten Zellstoffen einen Anstieg mit steigendem Derivatisierungsgrad, wobei die mit Quab 342 derivatisierten Blattproben die Opazität des Ausgangszellstoffs schon bei niedriger Derivatisierung überschreiten.

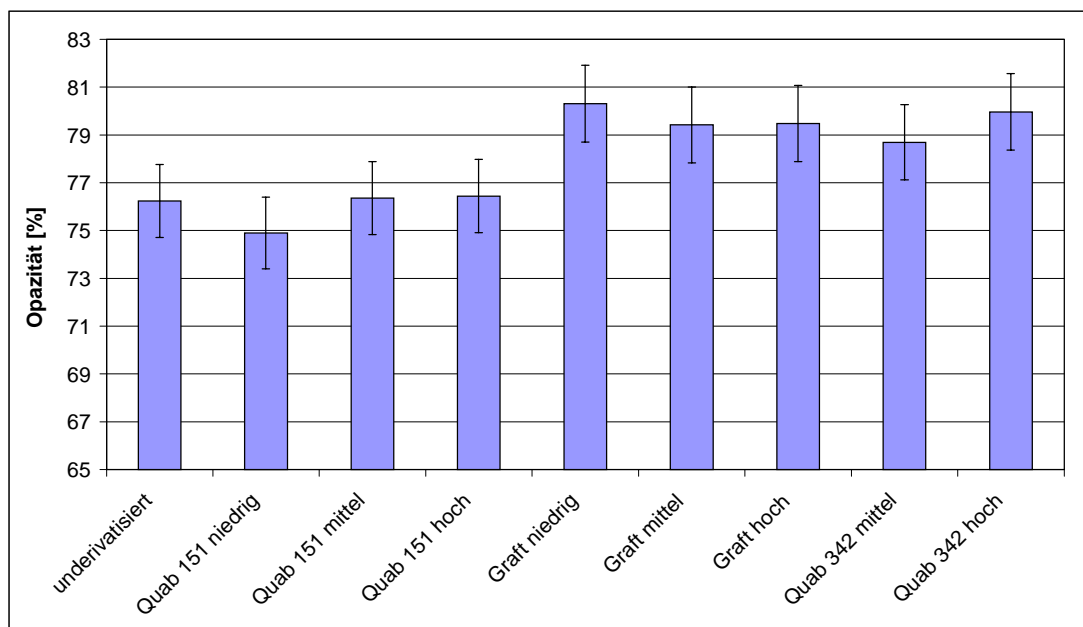


Abb. 102: Opazität der Laborblätter (Quab 151: Glycidyltrimethylammoniumzellstoff, Quab 342: Glycidyl dimethyldodecylammoniumzellstoff, Graft: kationisch gepfropfter Zellstoff)

Die Opazität der Blätter aus gepfropftem Zellstoff liegt bei niedrigen Pfropfgraden über der der Nullprobe. Sie fällt allerdings mit steigendem Pfropfgrad ab.

Der Streukoeffizient, dargestellt in Abb. 103, liegt für die mit GMAC kationisierten Proben über alle Derivatisierungsgrade relativ konstant geringfügig unterhalb der

Nullprobe, die gepfropften Zellstoffe liegen ebenfalls über die Derivatisierungsgrade relativ gleichbleibend knapp über der Nullprobe.

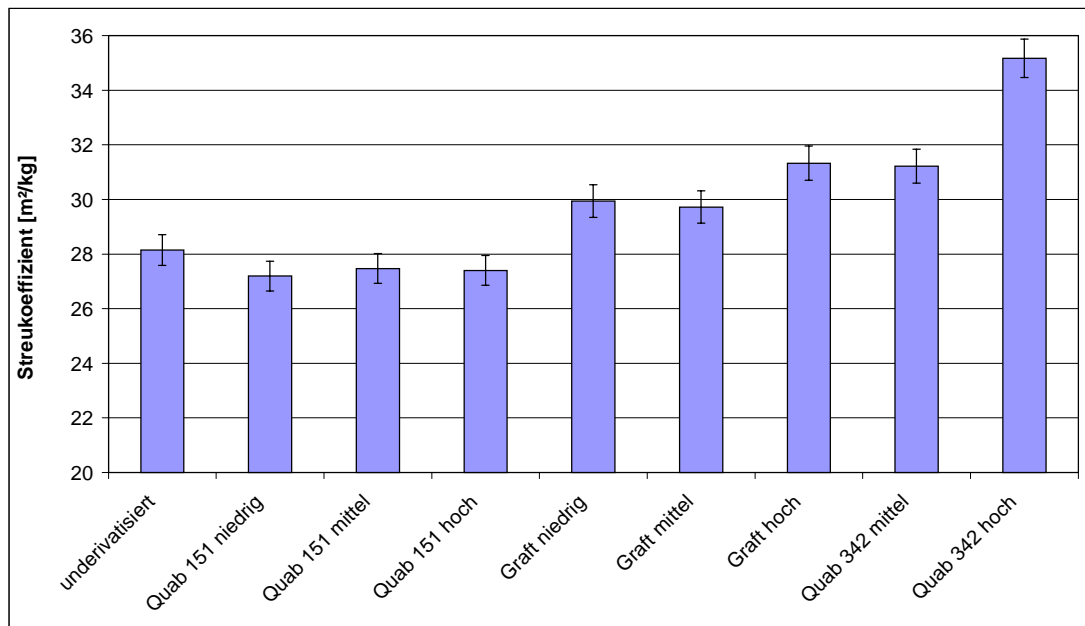


Abb. 103: Streukoeffizienten der Laborblätter (Quab 151: Glycidyltrimethylammoniumzellstoff, Quab 342: Glycidyldimethyldodecylammoniumzellstoff, Graft: kationisch gepfropfter Zellstoff)

Lediglich die mit Quab 342 direkt kationisierten Zellstoffe ergeben Blätter, deren Streukoeffizient durch die Derivatisierung deutlich ansteigt und der sich mit steigendem Derivatisierungsgrad weiter erhöht.

Abb. 104 zeigt, dass der Streukoeffizient mit der Reißlänge korreliert. Ein stärkerer Faser-Faser-Kontakt erhöht die Bindungsfläche und damit die Reißlänge, gleichzeitig wird die streuende Oberfläche reduziert. Daraus ist zu schließen, dass bei den gepfropften und bei den hydrophoberen Zellstoffen kein so guter Faser-Faser-Kontakt ausgebildet werden kann.

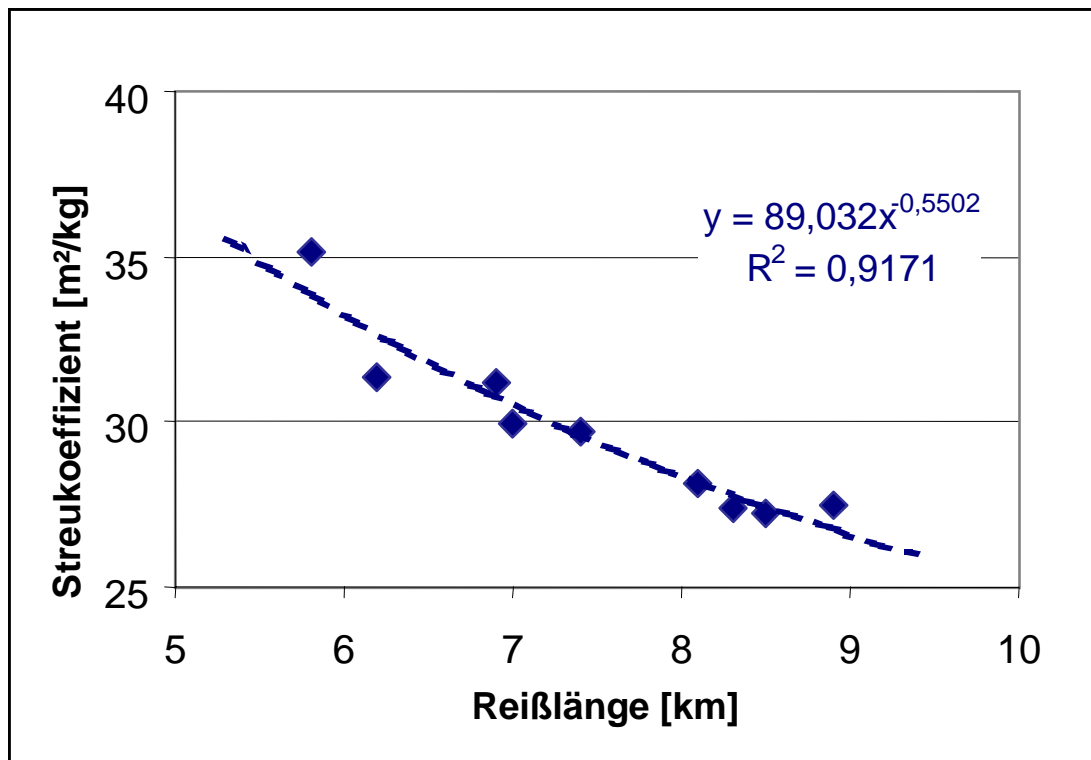


Abb. 104: Zusammenhang zwischen Reißlänge und Streukoeffizienten kationisierter Zellstoffe

Abb. 105 zeigt, dass der Absorptionskoeffizient der Laborblätter durch die durchgeführten Derivatisierungen tendenziell ansteigt. Für die mit GMAC direkt kationisierten und die kationisch gepfropften Zellstoffe steigt der Absorptionskoeffizient erwartungsgemäß mit steigender Derivatisierung an.

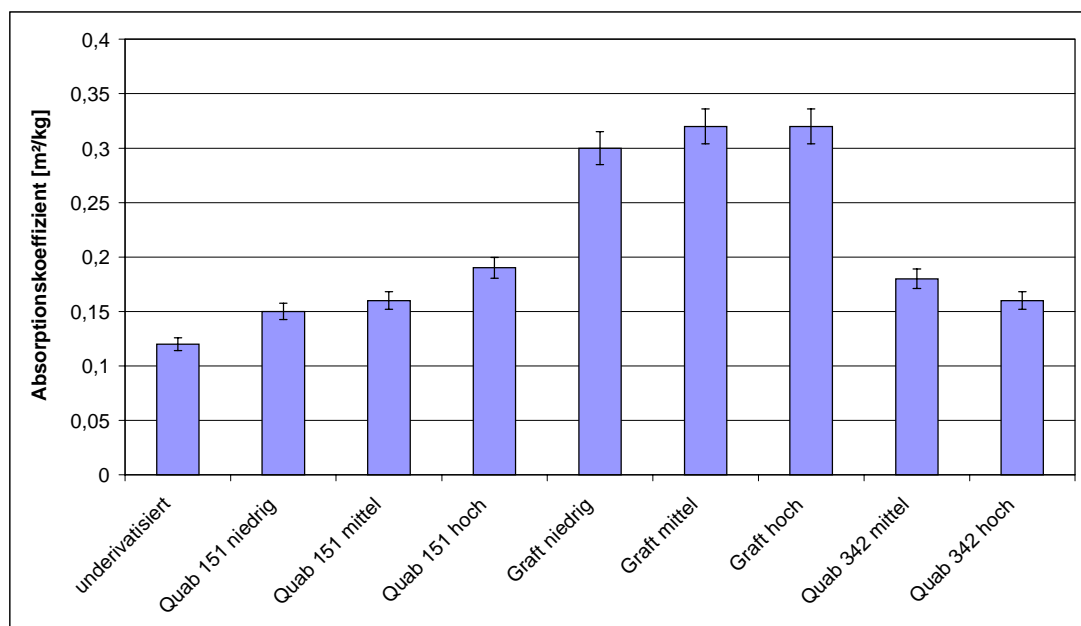


Abb. 105: Absorptionskoeffizienten der Laborblätter (Quab 151: Glycidyltrimethylammoniumzellstoff, Quab 342: Glycidyldimethyldodecylammoniumzellstoff, Graft: kationisch gepfropfter Zellstoff)

Die mit Quab 342 kationisierten Zellstoffe ergeben Blätter, deren Absorptionskoeffizient zwar ebenfalls ansteigt, im Gegensatz zu den anderen Blättern fällt er jedoch mit steigendem Derivatisierungsgrad. Hierbei ist zu beachten, dass der Abfall des hoch derivatisierten Zellstoffs auf seinem geringeren Mahlgrad von 21 SR im Vergleich zu 28 SR der anderen Zellstoffe und der dadurch bedingten geringeren „Mahlungsvergilbung“ beruhen kann.

Abb. 106 verdeutlicht, dass die Transparenz der Blätter durch direkte Kationisierung mit Glycidyltrimethylammoniumchlorid ansteigt, während für die langkettigen Derivate ein Abfall zu verzeichnen ist.

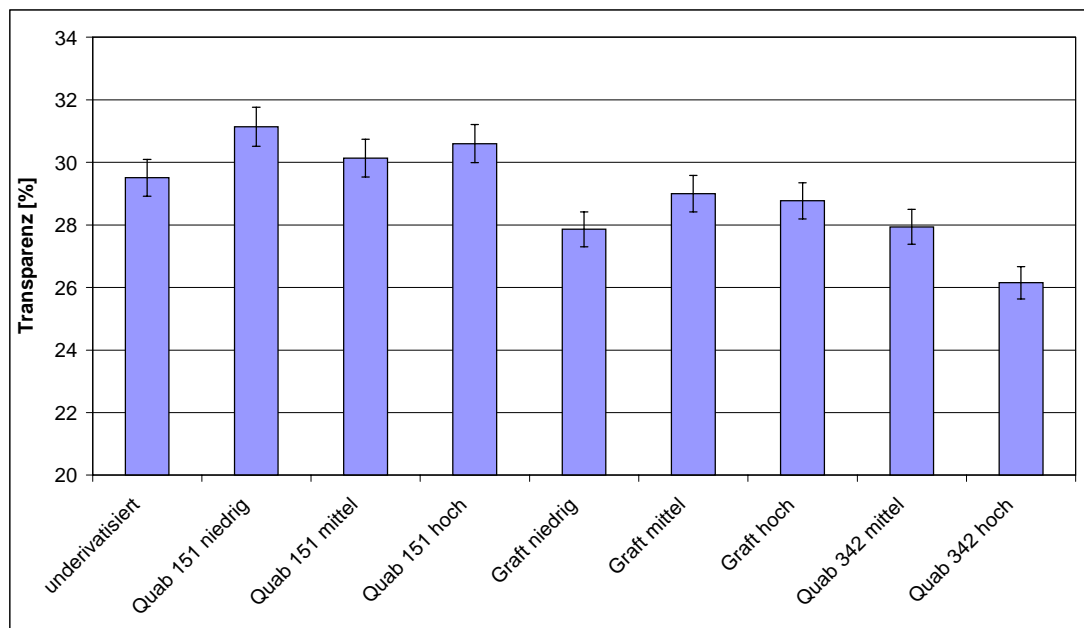


Abb. 106: Transparenz der Laborblätter (Quab 151: Glycidyltrimethylammoniumzellstoff, Quab 342: Glycidyl dimethyldodecylammoniumzellstoff, Graft: kationisch gepfropfter Zellstoff)

12 Reaktion der kationischen Zellstoffe mit handelsüblichen Papierhilfsmitteln

Da alle Additive bei der Papierherstellung für die Wechselwirkungen mit anionischen Cellulosefasern ausgelegt sind, wurde beispielhaft die Wirkung von Nassfestmittel (Wet Strength Resin, WSR) auf kationische Fichtensulfitzellstoffe untersucht. Es sollte gezeigt werden, ob ein unterschiedliches Verhalten der kationischen Zellstoffe eventuell zur gezielten Steuerung von Papierveredlungsprozessen genutzt werden kann.

12.1 Trocken- und Nassreißlängen von Laborblättern der mit Glycidyltrimethylammoniumchlorid kationisierten Fichtensulfitzellstoffe nach Behandlung mit Nassfestmitteln

Abb. 107 zeigt, dass Laborblätter aus mit GMAC hochkationisiertem Fichtensulfitzellstoff eine höhere Trockenreißlänge aufweisen als der underivatisierte Zellstoff. Niedrige Kationisierungsgrade führen zu einer leichten Abnahme.

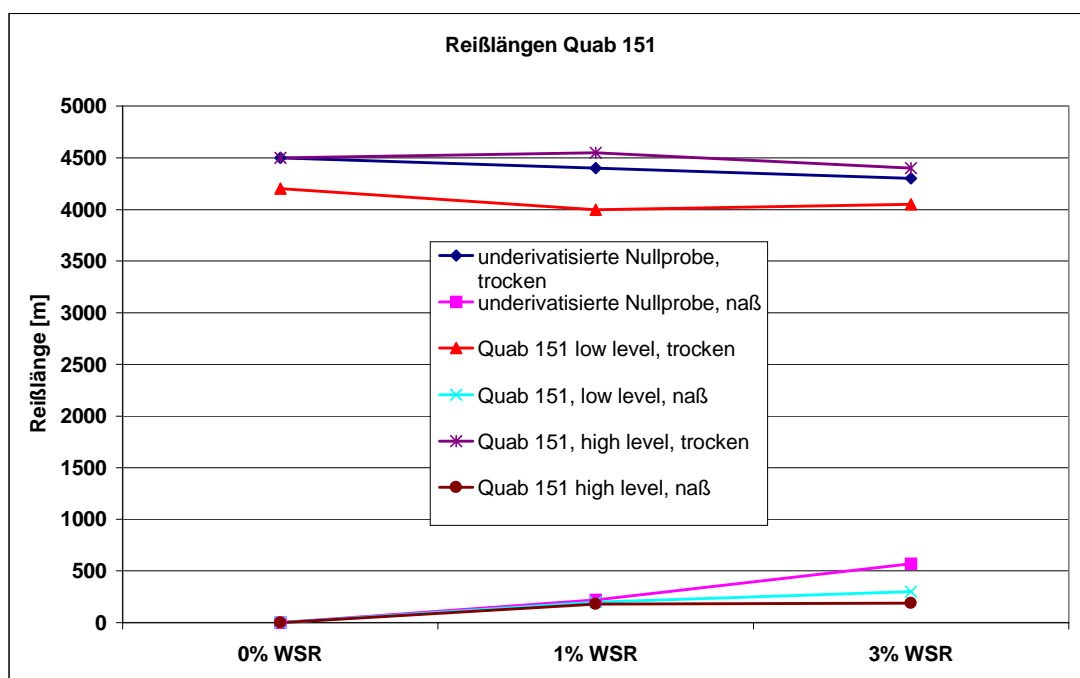


Abb. 107: Reißlängen der mit Glycidyltrimethylammoniumchlorid kationisierten Fichtensulfitzellstoffe in Abhängigkeit von der eingesetzten Menge Nassfestmittel

Die Nassreißlänge der Blätter aller drei getesteten Zellstoffe nimmt mit erhöhter Zugabe von Nassfestmittel zu. Der hochkationisierte Zellstoff nimmt am wenigsten Nassfestmittel an, seine Blätter zeigen daher die schlechteste Nassfestigkeit. Der niedrig kationisierte Zellstoff akzeptiert etwas mehr Nassfestmittel, jedoch nicht so stark wie der underivatisierte.

12.2 Trocken- und Nassreißlängen von Laborblättern der mit Glycidyl-dimethyldodecylammoniumchlorid kationisierten Fichtensulfitzellstoffe nach Behandlung mit Nassfestmitteln

Abb. 108 ist zu entnehmen, dass Blätter aus mit Glycidyl-dimethyldodecylammoniumchlorid (Quab 342) kationisiertem Fichtensulfitzellstoff bereits eine erheblich schlechtere Trockenfestigkeit haben als Blätter aus dem underivatisierten Zellstoff. Wie bei den mit GMAC kationisierten Zellstoffen nimmt die Nassreißlänge der Blätter mit steigendem Kationisierungsgrad ab, obwohl noch immer eine Zunahme mit höher werdender Nassfestmittelzugabe zu verzeichnen ist.

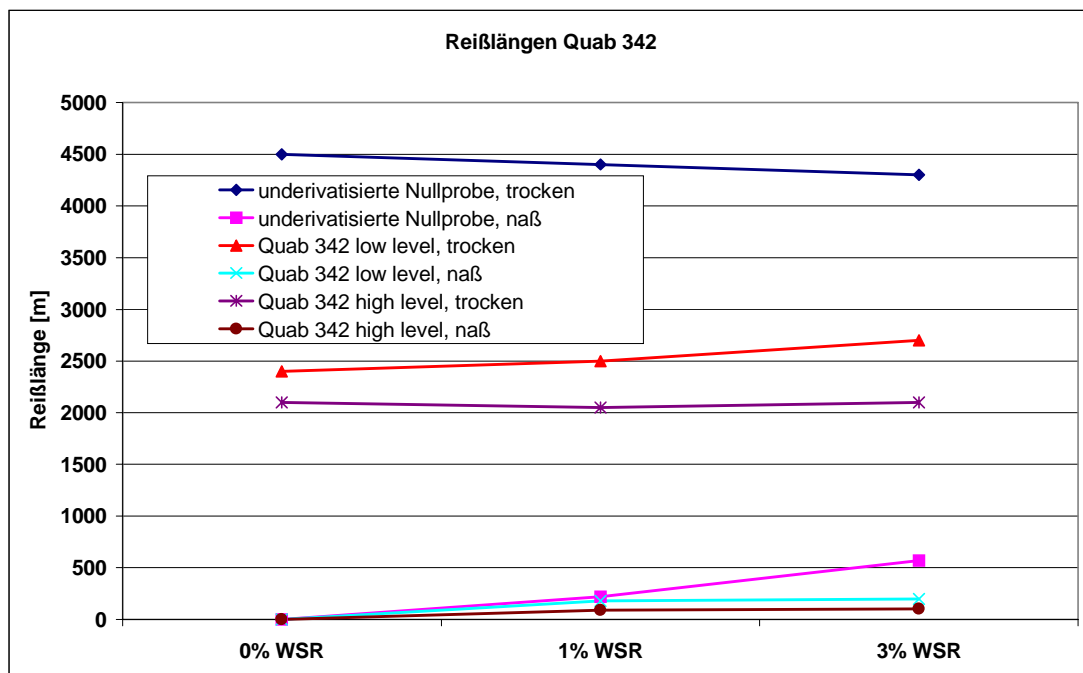


Abb. 108: Reißlängen der mit Glycidyl-dimethyldodecylammoniumchlorid kationisierten Fichtensulfitzellstoffe in Abhängigkeit von der eingesetzten Menge Nassfestmittel

12.3 Trocken- und Nassreißlängen von Laborblättern der kationisch gepfropften Fichtensulfitzellstoffe nach Behandlung mit Nassfestmitteln

Abb. 109 zeigt, dass Blätter aus den gepfropften Fichtensulfitzellstoffen ebenfalls bereits in der Trockenfestigkeit deutlich gegen den underivatisierten Zellstoff abfallen. Dieser Zellstoff nimmt auch so gut wie kein Nassfestmittel an. Eine Steigerung der Nassfestigkeit mit erhöhter Zugabe an Nassfestmittel wird nicht gefunden.

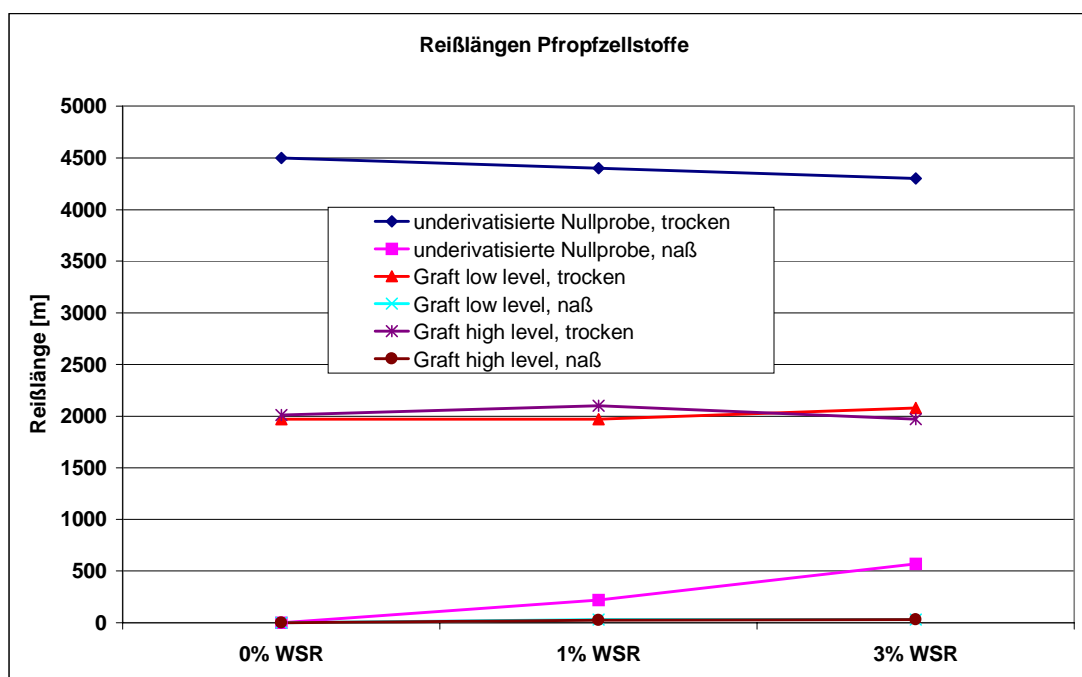


Abb. 109: Reißlängen der gepfropften Fichtensulfitzellstoffe in Abhängigkeit von der eingesetzten Menge Nassfestmittel

Es konnte am Beispiel von Nassfestmittel gezeigt werden, dass die kationischen Zellstoffe handelsübliche kationische Papierhilfsmittel nicht annehmen. Dies könnte man sich beispielsweise bei der Produktion mehrlagiger Papiere zu nutze machen, wenn z.B. für die Mittelschicht ein anderes Eigenschaftsprofil gewünscht wird als für die Außenschichten. Ein Einsatz der kationischen Zellstoffe in der Papierherstellung ist weiterhin als geringerer Anteil einer Mischung mit unbehandelten Zellstoffen (Kapitel 6.4) oder in Spezialanwendungen wie z.B. als Filtermaterial (Kapitel 6.5) sinnvoll.

13 Alternative Ansätze zur Störstoffbekämpfung

Neben der adsorptiven Entfernung von Störstoffen aus dem Wasserkreislauf, die das Hauptthema dieser Arbeit darstellte, wurde auch ein Augenmerk auf alternative Verfahren zur Verhinderung von Ablagerungen gerichtet.

13.1 Variation der Siebmaterialien

Einen Ansatzpunkt bildet die Erforschung von Siebmaterialien, die von ihren Oberflächeneigenschaften her für Störstoffe weniger attraktiv zur Ablagerung sind. Untersucht wurde die Ablagerung von Polyacrylat an verschiedenen Materialien.

Zum Einsatz kamen Siebmaterialien aus Polyethylen, aus einem Fluorpolymer und ein Material aus einer Mischung aus dem Fluorpolymer und Polyethylenterephthalat.

Das Fluorpolymer hat eine Oberflächenenergie von ca. 18 mN/m, für Polyethylen liegt sie bei 31 mN/m. Das Mischpolymer liegt bei 35 mN/m. Das als Modellkleber eingesetzte Polyacrylat hat eine Oberflächenenergie von 18 mN/m. Aus dem Vergleich zeigt sich, dass für das Fluorpolymer mit gleicher Oberflächenenergie die größte Verschmutzung zu erwarten ist, etwas weniger Ablagerungen sollten sich an dem Polyethylen bilden und das Gemisch aus Fluorpolymer und Polyethylenterephthalat müsste nach dieser Überlegung die geringste Anschmutzungsneigung zeigen. Dies wird durch den Versuch bestätigt, wie Abb. 110 zu entnehmen ist.

Der Versuch zeigt weiterhin, dass die Anschmutzung mit Polyvinylacetat deutlich größer ist. Die Oberflächenenergie dieses Modellklebstoffs liegt bei 29 mN/m. Damit liegt er eher im Bereich aller Siebmaterialien als das Polyacrylat. Die Unterschiede in der Verschmutzung der einzelnen getesteten Materialien ist auch weniger ausgeprägt als beim Polyacrylat.

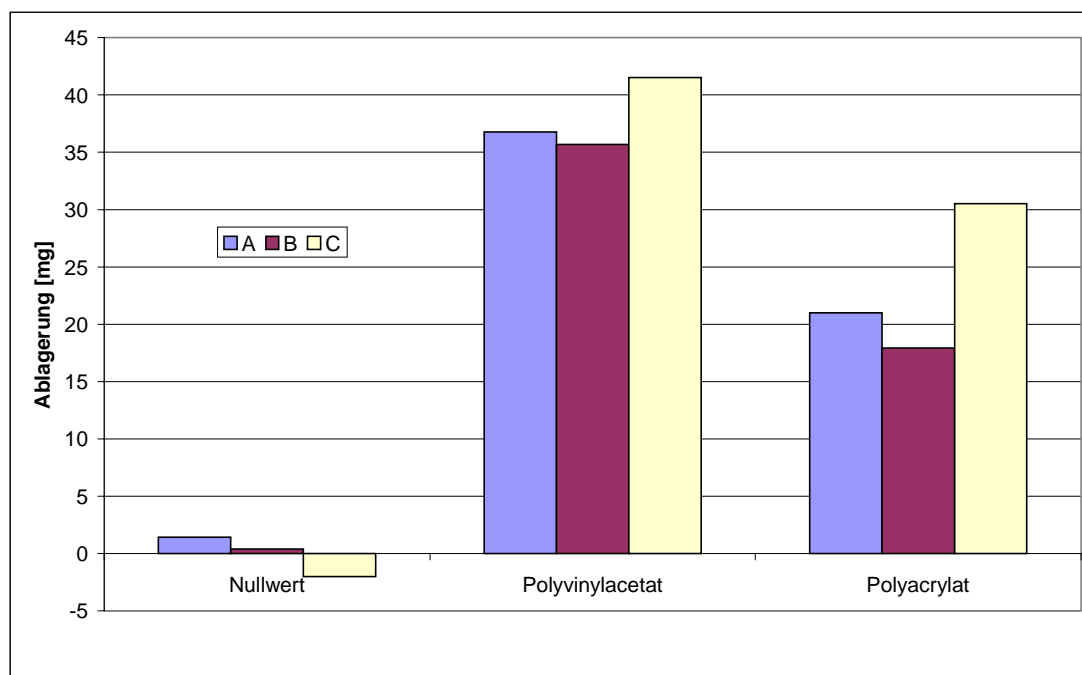


Abb. 110: Verschmutzungsneigung verschiedener Siebmaterialien

- A 100% Polyethylen
- B Polyethylenterephthalat / Fluorpolymer
- C 100% Fluorpolymer

Abb. 110 zeigt, dass es möglich ist, durch Anpassung der Siebmaterialien an ein störfstoffbeladenes System die Verschmutzungen zu reduzieren. Es zeigt sich, dass die Siebe aus einem Gemisch aus Polyethylenterephthalat und einem Fluorpolymer gegen Ablagerungen deutlich resistenter sind als diejenigen aus reinem Polyethylen. Die deutlich größte Verschmutzung zeigt das Sieb aus dem Fluorpolymer, welches über dieselbe Oberflächenenergie wie der Modellklebstoff verfügt.

Die Oberflächenenergie solcher Siebfilamente hängt auch von ihrer mechanischen Vorbehandlung ab, daher entsprechen die Werte nicht immer exakt den Literaturwerten.⁹⁰

13.2 Dispergiermittel

Ein anderer alternativer Lösungsansatz besteht in der Zugabe spezieller Dispergiermittel zum Kreislaufwasser mit dem Ziel, die Störstoffe stabil dispergiert in der wässrigen Phase zu halten und somit ihr Ablagern zu unterbinden.

Die untersuchten Dispergiermittel A, B und C wurden gleichzeitig mit dem Modellklebstoff zur Suspension gegeben. Die den Dispersionen zugrunde liegenden Wirksubstanzen waren wie folgt:

- A: Paraffin
- B: Orangerterpen
- C: Dibutyladipat (Adipinsäurederivat)

Wie in Abb. 111 dargestellt, verhinderte eine 1:1 zur Störsubstanz eingesetzte Menge Dispergiermittel A die Ablagerung der Modellstörstoffe an einem Papiermaschinensieb vollständig, zeigte für B eine stark verminderte Ablagerung der Störstoffe und war wirkungslos im Falle des Dispergiermittels C.

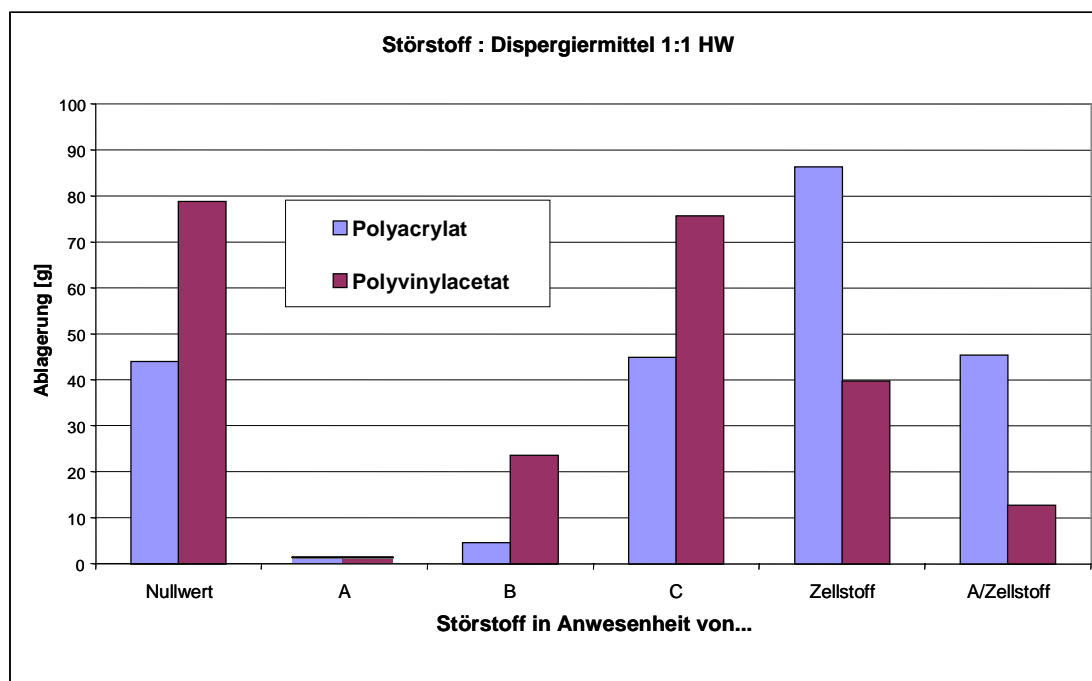


Abb. 111: Ablagerung von Modellstörstoffen am Sieb in Anwesenheit von Dispergiermitteln

Alle weiteren Untersuchungen beschränkten sich daher auf das Produkt A.

Wie Abb. 112 zu entnehmen ist, ergab ein 1:1 - Verhältnis der Menge Dispergiertmittel A zu der zugefügten Menge Störsubstanzen ein vollständiges Ausbleiben der Ablagerungen. Ein 1:10 - Verhältnis verhinderte die Ablagerungen ebenfalls fast vollständig, während sich ein 1:30 - Verhältnis als weitgehend wirkungslos erwies.

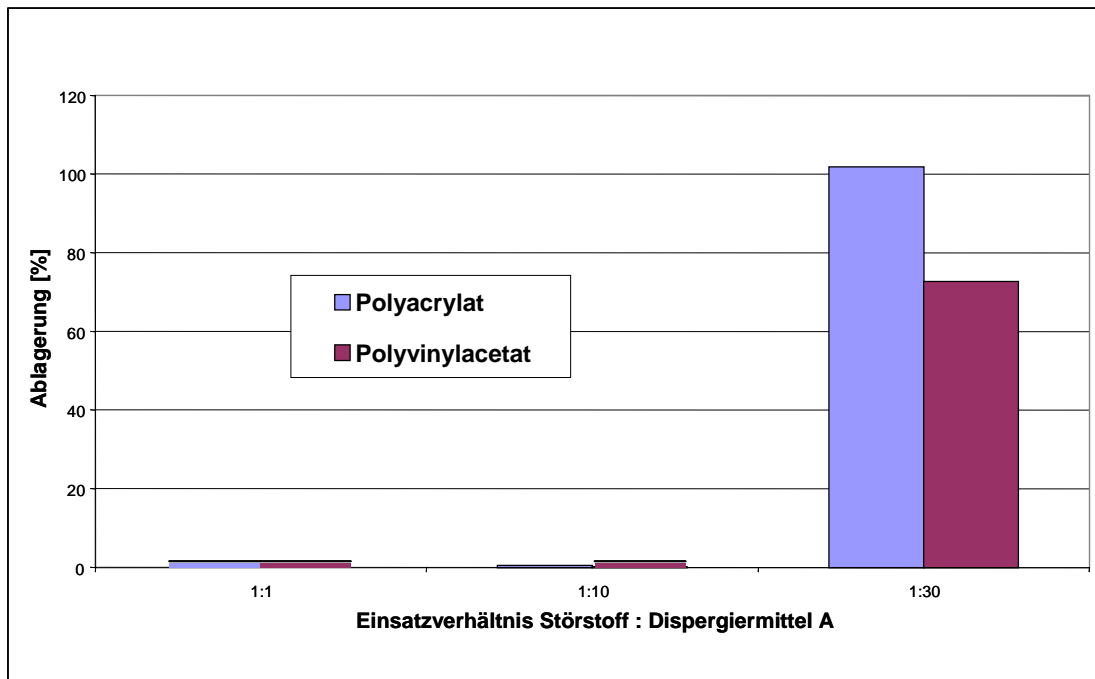


Abb. 112: Ablagerungen bei verschiedenen Konzentrationen Dispergiertmittel A

In Anwesenheit einer 0,5 %-igen Suspension an Kiefernulfatzellstoff zeigen die Störstoffe eine größere Ablagerungsneigung in Anwesenheit des Dispergiertmittels A als im Versuch ohne Zellstoff, wie in Abb. 113 dargestellt. Eine Erhöhung der Konzentration des Dispergiertmittels führt auch hier wieder zu verringerter Ablagerung, die Werte sind jedoch schlechter als in Abwesenheit von Zellstoff.

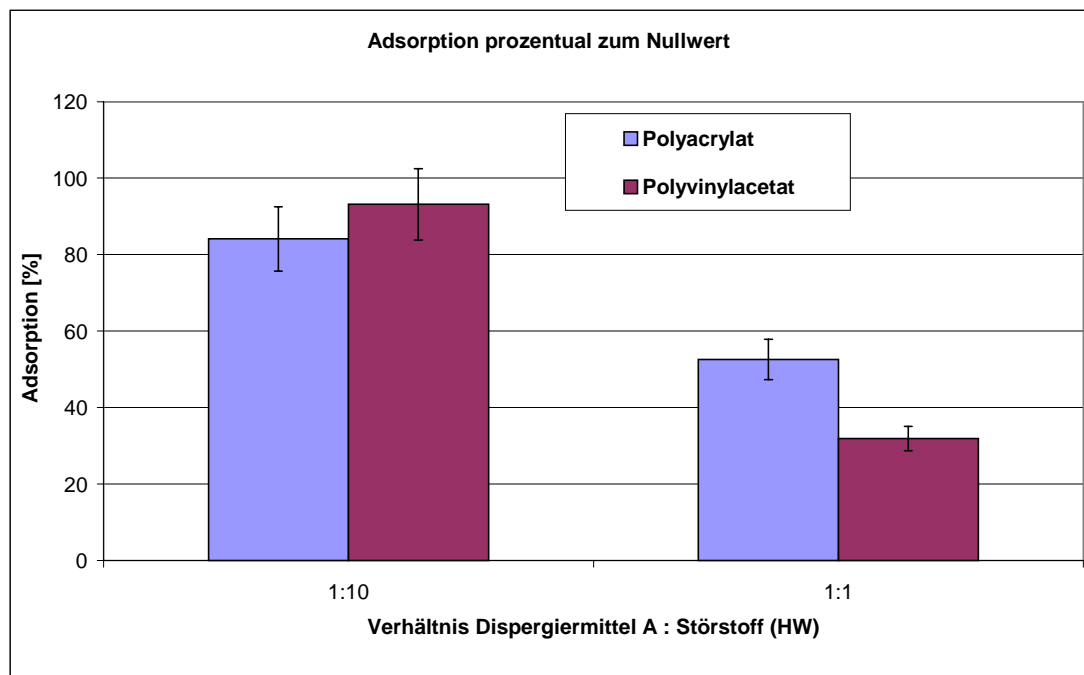


Abb. 113: Ablagerung von Störstoffen in Anwesenheit von Dispergiermittel A und Zellstoff

Die Versuche zeigen, dass auch dieser Lösungsansatz eine Alternative sein kann. Wie üblich muss aber auch ein solches Störstoffbekämpfungssystem auf die Belastungen des jeweiligen Papiermaschinenkreislaufs maßgeschneidert werden.

14 Experimenteller Teil

14.1 Herstellung der kationischen Zellstoffe

14.1.1 Direktkationisierung⁹¹

Vom Ausgangszellstoff war zunächst der Trockengehalt bestimmt worden. In einem Gefrierbeutel wurde mit deionisiertem Wasser eine Stoffdichte von 10 % eingestellt. Die berechneten Mengen an Katalysator (DABCO) und Kationisierungsmittel (Trimethyl- bzw. Dodecyldimethyl-ammoniumchlorid (Quab 151 oder Quab 342)) wurden in dieser Reihenfolge hinzugegeben, der Beutel zugeschweißt und der Inhalt gut verknetet. Mit einem Gewicht beschwert wurde die Reaktionsmischung 5–6 h bei 50 °C bzw. 65 °C im Wasserbad belassen. Die Suspension wurde anschließend über einem Papiermaschinensieb fünf mal in deionisiertem Wasser suspendiert und mittels einer Wäscheschleuder auf einen Trockengehalt von ca. 40 % abgeschleudert. Der Zellstoff wurde manuell zerbröseln und im Kühlschrank gelagert.⁹²

14.1.2 Pfropfcopolymerisation nach der Cerionenmethode⁹³

Vom Ausgangszellstoff war zunächst der Trockengehalt bestimmt worden. In einem Gefrierbeutel wurde mit deionisiertem Wasser eine Stoffdichte von 10 % eingestellt. Zunächst wurden die berechneten Mengen der beiden Comonomere TMAEMA und Acrylamid in einem separaten Gefäß vereinigt. Die berechnete Menge an Katalysator (Cerammoniumnitrat) wurde in 0,001 M HNO₃ gelöst. Beide Lösungen wurden vereinigt und zügig zu dem feuchten Zellstoff gegeben. Der Beutel wurde zugeschweißt und der Inhalt gut verknetet. Mit einem Gewicht beschwert wurde die Reaktionsmischung 5½ h bei 60 °C im Wasserbad belassen. Die Suspension wurde anschließend über einem Papiermaschinensieb fünf mal mit deionisiertem Wasser suspendiert und mittels einer Wäscheschleuder auf einen Trockengehalt von ca. 40 % abgeschleudert. Der Zellstoff wurde zerbröseln und im Kühlschrank gelagert.

14.1.3 Herstellung der Klebstofffilme

Auf aus Birkenzellstoff ohne Additive hergestellte Laborblätter wurde die Klebstoffdispersion Herma 6T auf Polyacrylatbasis mit zwei verschiedenen groben Rakel in zwei verschiedenen Dicken aufgebracht.

Die so erhaltenen Klebstofffilme waren sehr gleichmäßig. Das Strichgewicht des Acrylatklebers betrug:

- dicker Strich: 51 g Kleber /m²
- dünner Strich: 15 g Kleber /m²

Diese Blätter wurden bei 40 °C im Umlufttrockenschrank getrocknet. Zur Messung wurde jeweils die für 1 % Stoffdichte bzw. für 5 % Stoffdichte benötigte Menge Birkenzellstoff in Bogenform vorgelegt. Dieser Zellstoff wurde mit den berakelten Blättern beklebt (1 g Kleber bzw. 3 g Kleber Gesamtklebergewicht), mindestens vier Stunden eingeweicht und anschließend 20 min bei 50 °C in 2 l Wasser bei pH 7 zerfasert. Die Adsorption am Sieb wurde anschließend in der Suspension und im Filtrat (Papiermaschinensieb 140 µm) von jeweils 800 ml Lösung bestimmt. Es wurden 400 mg Kleber pro Versuch eingesetzt. Diese Blätter wurden auch zur Randwinkelmessung der Klebstoffe, die in Kapitel 2.4.3 beschrieben ist, herangezogen.

14.2 Analytische Untersuchungen der kationischen Zellstoffe

14.2.1 Stickstoffbestimmung nach Kjeldahl⁹⁴

Eine 1000 mg (otro) entsprechende Menge an lutro Zellstoff wird in jedem der sechs Kolben eingewogen, die für einen Aufschluss im Digestion System 6 / 1007 Digester der Firma Tecator vorgesehen sind. Hinzugegeben werden einige Siedesteine, zwei Kjeldahl- Tabletten der Firma Merck und 14 ml 98%iger Schwefelsäure.

Die Probengefäße gibt man nun in den bereits auf die Betriebstemperatur von 400 °C vorgeheizten Aufschlussöfen Digestion System 6 und setzt sofort die an eine Wasserstrahlpumpe angeschlossenen Hauben auf die Kolben. Dort verbleiben diese zwei Stunden, bevor sie zur Kühlung zehn Minuten im Abzug belassen werden.

In jeden der Kolben werden langsam ca. 50 ml destilliertes Wasser hinzugegeben.

In der Zwischenzeit werden sechs Vorlagen zur Wasserdampfdestillation am Kjeltect System/1002 Destillationseinheit der Firma Tecator vorbereitet. Dazu werden jeweils in einen 250-ml-Erlenmeyerkolben ca. 50ml destilliertes Wasser und mit Hilfe des 665 Dosimat der Firma Metrohm 10,000ml 0.1N Salzsäure gegeben. Aufschlusskolben und Vorlage werden so in der Destillationseinheit angeordnet, dass der Wasserdampf durch Kolben und Destillat in die Vorlage gelangt.

Vor Beginn der Destillation werden dem Kolben von der Destillationseinheit per Hebel automatisch 50 ml 32%iger Natronlauge zudosiert, wobei das beim Aufschluss gebildete Ammoniumchlorid in Ammoniak überführt wird. Dieser wird bei der Wasserdampfdestillation in die salzsaure Vorlage destilliert.

Die nicht durch den Ammoniak verbrauchte Salzsäure wird mit 0.1N Natronlauge in den Vorlagen mit Hilfe des 665 Dosimat zurücktitriert.

Die Menge N an Stickstoff ergibt sich nach Gleichung 9:

$$N = [(10 - V_{\text{NaOH}}) \cdot 0,1] / M_{\text{Zellstoff}}$$

Gleichung 9: Berechnung der Stickstoffmenge

V_{NaOH} = Volumen der verbrauchten NaOH [ml]; $M_{\text{Zellstoff}}$ = Masse des Zellstoffs [g]

14.2.2 Kolorimetrische Bestimmung der kationischen Ladung^{95,96}

Die kolorimetrische Methode zur Bestimmung kationischer Gruppen verwendet Farbstoffionen des Farbstoffs Methylorange zur Neutralisation der Ladungen in und an der Faser. Die locker am Substrat gebundenen nicht gefärbten Gegenionen werden durch die Farbstoffionen verdrängt, die aufgrund ihrer Molekülgröße und ihrer geringeren Hydrophilie elektrostatische und zusätzlich Van-der-Waals-Wechselwirkungen zum Substrat entfalten. Die Lösung verarmt dabei an Farbstoffionen. Diese Konzentrationsabnahme kann spektroskopisch verfolgt werden.

Zu 1 g otto der Probe gibt man genau 100 ml einer Boratpuffer-Lösung, die zuvor aus 6,18 g Borsäure und 200 ml 0.1 N Natronlauge mit H₂O dest. in einem 2000-ml-

Messkolben angesetzt wurde. Dann werden der Probe genau 20 ml einer 5 mM wässrigen Methylorange-Lösung zudosiert. Genauso verfährt man bei jeder Analyse mit einer Blindprobe (100 ml Boratpuffer-Lösung und 20 ml Methylorange-Lösung in einem Erlenmeyerkolben ohne Probeninhalt). Eine Stunde lang werden die verschlossenen Erlenmeyerkolben mehrmals geschwenkt, danach zentrifugiert man einen Teil des Inhalts 30min lang bei 5000 UpM in verschlossenen Zentrifugenröhrchen. Vom Überstand im Zentrifugenröhrchen werden genau 10 ml abpipettiert und in einem 100-ml-Meßkolben mit H₂O dest. bis zum Eichstrich verdünnt. Die Extinktion dieser Lösung bestimmt man im UV/VIS-Spektrometer in einer 1.000-cm-Küvette bei einer Wellenlänge von $\lambda = 465\text{nm}$ mit H₂O dest. in der Referenzküvette, nachdem das Spektrometer zuvor bei dieser Wellenlänge mit H₂O dest. in beiden Küvetten auf eine Extinktion von Null geeicht wurde. Die durch die kationischen Gruppen adsorbierte Menge an Methylorange-Molekülen errechnet sich aus der Differenz der in der Blindprobe kolorimetrisch ermittelten und der im Probenüberstand kolorimetrisch ermittelten Menge an Methylorange.

Die Menge an kationischen Gruppen [mmol/kg] errechnet sich damit aus Gleichung 10:

$$\Delta = (a - E * (1200/m) * x) [\mu\text{mol}] / \text{Einwaage}[\text{g}] \text{ (otro)},$$

Gleichung 10: Berechnung der Menge an kationischen Gruppen nach der Methylorange-Adsorptionsmethode

wobei bedeuten:

$a = E_{\text{blind}} * 1200/m$, Menge der in der Blindprobe enthaltenen Methylorange-Moleküle [μmol], mit E_{blind} = Extinktion der Blindprobe

E = Extinktion des Probenüberstandes

m = Steigung der Eichgeraden, 24.77995 [l/mmol]

x = Feuchtigkeitskorrekturfaktor, $x = [(120 + \text{H}_2\text{O}_{\text{in d. Probe}}) \text{ ml} / 120 \text{ ml}]$, kann bei Trockengehalt größer 70 % vernachlässigt, d. h. gleich 1 gesetzt werden

14.2.3 Kolorimetrische Bestimmung der anionischen Ladungen⁹⁷

Das Grundprinzip dieser Bestimmungsmethode entspricht der unter 14.2.2 erläuterten Methode der Bestimmung kationischer Ladungen. Zu einer genau bekannten Menge (ca. 0,5 g otro) feuchten Zellstoffs der zu untersuchenden Probe gibt man genau 50 ml einer Boratpuffer - Lösung, die zuvor aus 6,18 g Borsäure und 200 ml 0,1 N Natronlauge mit H₂O dest. in einem 2000-ml-Meßkolben angesetzt wurde. Dann werden der Probe genau 50 ml einer 3 mM wässrigen Methylenblau-Lösung zudosiert. Eine Stunde lang werden die verschlossenen Erlenmeyerkolben in der Rüttelmaschine belassen. Danach zentrifugiert man einen Teil des Inhalts 30 min bei 5000 UpM in verschlossenen Zentrifugenröhrchen. Vom Überstand im Zentrifugenröhrchen werden genau 5ml abpipettiert, 10 ml 0,1 N Salzsäure hinzugegeben und in einem 250-ml-Meßkolben mit H₂O dest. bis zum Eichstrich verdünnt. Die Extinktion dieser Lösung bestimmt man im UV/VIS-Spektrometer bei einer Wellenlänge von $\lambda = 663 \text{ nm}$. Die durch die sauren Gruppen adsorbierte Menge an Methylenblau errechnet sich aus der Differenz der in der Blindprobe kolorimetrisch ermittelten und der im Probenüberstand kolorimetrisch ermittelten Menge an Methylenblau.

Die Menge an sauren Gruppen [mmol/kg] wurde nach Gleichung 11 bestimmt:

$$SG = (E_0 - E \times x) \times 2500 / 72,586 / g$$

Gleichung 11: Berechnung der Menge an Carboxylgruppen

wobei bedeuten:

SG	Gehalt an sauren Gruppen [mmol/kg]
E_0	Extinktion der Blindprobe
E	Extinktion des Probenüberstandes
x	Feuchtigkeitskorrekturfaktor, $x = [100 + \text{H}_2\text{O}_{\text{in der Probe}} \text{ ml} / 100 \text{ ml}]$
g	Einwaage (otro) [g]

14.2.4 Bestimmung der kationischen Oberflächenladung über Polyelektrolyt-titration⁹⁸

Bei der Methode handelt es sich um eine Rücktitration. Man lässt auf die Probe ein Poly-Anion einwirken und titriert mit einer Lösung eines Poly-Kations im SCD die von

der Probe nicht verbrauchte Menge an Poly-Anion zurück. Dabei spielt die Molmasse des verwendeten Poly-Anions eine entscheidende Rolle, da dieses je nach Größe mehr oder weniger in das Innere der Probe eindringen kann und so gegebenenfalls nicht nur die Oberflächenladung bestimmt wird.

Eine ca. 0,6 g otro entsprechende Menge feuchten Zellstoffs wird auf drei Nachkommastellen genau in einen 300-ml-Erlenmeyerkolben eingewogen. Ein weiterer Teil des zu untersuchenden Materials (entsprechend ca. 1,0 g otro) dient zur Trockengehaltsbestimmung nach Zellcheming-Merkblatt IV/42/67.

Zu der Probe gibt man mittels Dosimat genau 200 ml H₂O dest. und schlägt 30 s lang bei 10.000 UpM mit dem Ultra-Turrax-Blitzmischer auf. Mit genau 50 ml H₂O dest., die mit einer entsprechenden Vollpipette abgemessen werden, wird der Ultra-Turrax-Rührer nachgespült, und diese 50 ml werden zu den 200 ml Suspension im 300-ml-Erlenmeyerkolben gegeben. Alternativ kann mit einem 50-ml-Meßzylinder verfahren werden, indem man zweimal mit genau 25 ml H₂O dest. nachspült. Dann werden der Probe unter Rühren auf dem Magnetrührer genau 30 ml einer 1mM wässrigen KPVS-Lösung mit dem Dosimaten zudosiert. Genauso verfährt man bei jeder Analyse mit einer Blindprobe (250 ml H₂O dest. und 30 ml KPVS-Lösung in Erlenmeyer ohne Probeninhalt). Eine Stunde lang werden die Proben in den verschlossenen Erlenmeyerkolben auf dem Magnetrührer gerührt, danach zentrifugiert man einen Teil des Inhalts (ca. 80 ml) 30 min lang bei 4000 UpM in verschlossenen Zentrifugenröhrchen. Vom Überstand im Zentrifugenröhrchen werden genau 10 ml abpipettiert und in den Teflon-Kolben des PCD überführt, wo diese mit 1 mM P-DADMAC-Lösung bis zum Ladungsneutralitätspunkt titriert werden. Die maximale Dosiergeschwindigkeit sollte dabei 300 µmol/min nicht überschreiten.

Die durch die kationischen Gruppen adsorbierte Menge an KPVS-Ladungen errechnet sich aus der Differenz der in der Blindprobe einerseits und der im Probenüberstand andererseits ermittelten Menge an KPVS-Ladungen.

Die Menge an kationischen Gruppen [mmol/kg] errechnet sich damit aus Gleichung 12:

$$\Delta = (n_{\text{KPVS}} - n_{\text{PDADMAC}} * x) [\mu\text{mol}] * 28 / \text{Einwaage} [\text{g}] (\text{otro})$$

Gleichung 12: Berechnung der Menge kationischer Gruppen über PE - Titration

wobei bedeuten:

n_{KPVS} = Maximal mögliche Menge an in 10 ml des Überstandes befindlichen KPVS-Ladungen $((30 \text{ ml} * 1.000 \text{ } \mu\text{mol/ml})/280 \text{ ml} * 10 \text{ ml} = 1.071 \text{ } \mu\text{mol})$

n_{PDADMAC} = Durch Titration festgestellte tatsächliche Menge an in 10 ml des Überstandes befindlichen KPVS-Ladungen

x = Feuchtigkeitskorrekturfaktor, $x = (280 + \text{H}_2\text{O}_{\text{in d. Probe}}) \text{ ml} / 280 \text{ ml}$, kann bei Trockengehalt größer 70 % vernachlässigt bzw. gleich 1 gesetzt werden

14.2.5 Bestimmung des Zeta-Potenzials⁹⁹

Im Zeta-Potenzial-Messgerät SZP 04 der Firma Müttek wird durch das Ansaugen einer Stoffprobe ein Faserpfropfen an der Siebelektrode gebildet. Die Gegenionen vom Faserpfropfen werden durch eine Flüssigkeitsströmung mitgerissen und führen deshalb zur Ausbildung eines Strömungspotenzials zwischen Sieb- und Ringelektrode. Durch ein Vakuum wird die Probe in die Messzelle eingesaugt. An der Siebelektrode bildet sich ein Faserpfropfen, der die stationäre Schicht ausbildet. Nach einer gewissen Settlingzeit, in der sich der Pfropfen verfestigt, erzeugt die Vakuumpumpe eine definierte Druckvariation von ca. -0,2 auf -0,4 bar. Dadurch entsteht eine oszillierende Flüssigkeitsströmung der wässrigen Phase durch den Pfropfen. Die abgescherten Gegenionen induzieren an den Elektroden das Strömungspotenzial mit entsprechendem Vorzeichen. Der zu untersuchende Zellstoff wird über Nacht in Wasser eingeweicht. Im Blitzmischer wird der eingeweichte Zellstoff 10 min homogenisiert. Die Zellstoffsuspension muss in einem Stoffdichtebereich von 1-5 % liegen. Optimale Messungen bekommt man mit einer Stoffdichte von ca. 2 %. Das Zeta-Potenzial ist stark von der Leitfähigkeit abhängig, deshalb muss diese vorher mit Natriumchlorid auf einen bestimmten Wert eingestellt werden, bzw. die Leitfähigkeit muss innerhalb einer Messreihe konstant bleiben. Füllstoffe können bis zu einer Konzentration von 50 %-iger Suspension untersucht werden.

Die Berechnung des Zeta-Potenzials erfolgt durch Messung der Werte:

- Strömungspotenzial
- Leitfähigkeit
- Druckdifferenz

die dann in die Helmholtz-Smoluchowski-Gleichung 13 zur Berechnung des Zeta-Potenzials eingehen:

$$\zeta = \frac{4\pi\eta}{\varepsilon} \cdot \frac{U\chi}{\Delta p} \cdot G$$

Gleichung 13: Berechnung des Zeta-Potenzials

[η] = Viskosität der Probe [Pa s]

[ε] = Dielektrizitätskonstante [F/m]

[Δp] = Druckdifferenz [Pa]

[χ] = elektrische Leitfähigkeit [S/m]

[G] = Gerätefaktor

[ζ] = Zeta-Potenzial [V]

Zur Berechnung des Meßwertes werden im SZP 04 die Dielektrizitätskonstante und die Viskosität der Literaturwerte von Wasser verwendet.

14.3 Bestimmung der Ablagerungsneigung von Modellstörstoffen mit dem Analysator mit Rotierendem Sieb (ARS)¹⁰⁰

Zunächst muss der oetro-Gehalt der eingesetzten Adsorber und Adsorbate ermittelt werden.

Aus einem Papiermaschinensieb (alternativ dem gewünschten Adsorbermaterial) werden Streifen der Abmessung 5*45 cm geschnitten und kurz mit deionisiertem Wasser von eventuellem Staub und Verunreinigungen gereinigt. Der Streifen wird bei 105 °C zur Gewichtskonstanz getrocknet und anschließend gewogen. Ein Rad-Drahtgeflecht, wie in Abb. 114 dargestellt, mit einem solchen Streifen bespannt, wird zu einem Drittel in die entsprechende Suspension getaucht und über eine Welle mit Antrieb zum Rotieren gebracht (30 UpM). Das Lösungsgefäß ist eine runde

Porzellanschale, die über einen beheizbaren Magnetrührer ($T = 45\text{ }^{\circ}\text{C}$, 300 UpM) temperiert sowie gerührt wird. Eine Abdeckhaube aus Plexiglas verhindert zu große Verdunstungsverluste.

Für die Herstellung der Suspension wurden ca. 400 mg der jeweiligen Komponenten (otro) auf 0,001 g genau abgewogen und mit 0,8 l deionisiertem Wasser in einer Porzellanschale suspendiert. Unter Rühren mittels eines beheizbaren Magnetrührers wurde die Reaktionstemperatur von $45\text{ }^{\circ}\text{C}$ eingestellt. Während der Temperierung wurde zugleich der gewünschte pH-Wert mittels 0,1 n NaOH/H₂SO₄ sowie die Leitfähigkeit durch NaCl-Zugabe eingestellt. Die Expositionszeit des Adsorptionssiebes beträgt zwei Stunden.

Das Sieb wird anschließend gründlich mit destilliertem Wasser abgespült (ohne Reiben mit der Hand) und bei $105\text{ }^{\circ}\text{C}$ im Trockenschrank getrocknet und die Gewichtsänderung bestimmt.

Die Menge an adsorbiertem Material wird in mg Ablagerungen oder g/cm^2 angegeben, alternativ als prozentualer Anteil des eingesetzten Störstoffs.

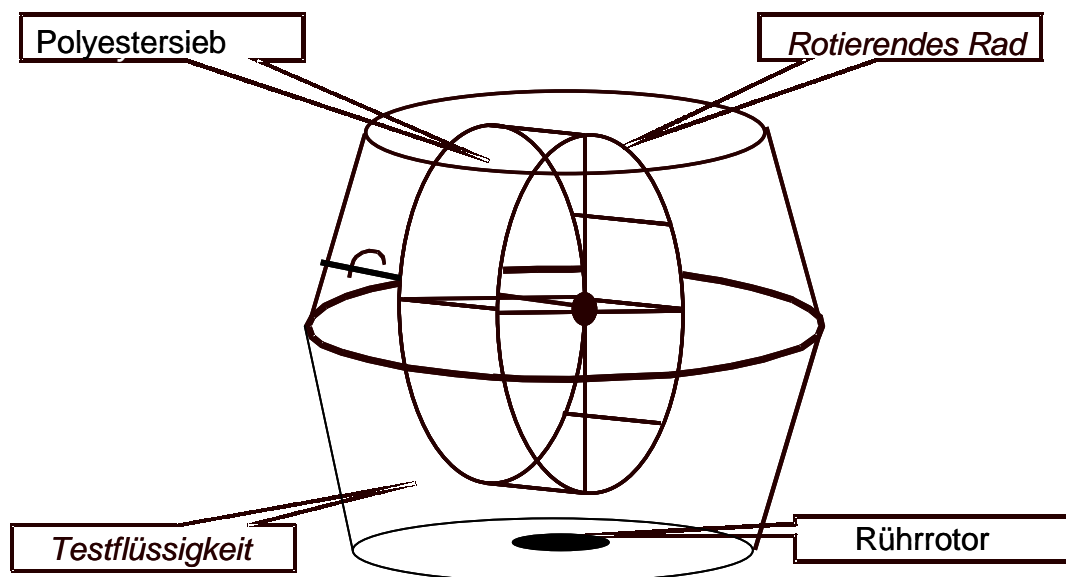


Abb. 114: Analysator mit Rotierendem Sieb (ARS, Schema)

Um die Wirksamkeit eines Störstofffängers zu testen, verbleibt dieser in der oben beschriebenen Störstoffsuspension 2 h unter Rühren. Nach Filtration im Wasserstrahlvakuum wird das Filtrat wie oben beschrieben 2 h mit dem rotierenden

Papiermaschinensieb in Kontakt gebracht. Je weniger Störstoffe sich im Vergleich zur Nullprobe ohne vorgeschalteten Störstofffänger am Sieb absetzen, desto besser die Leistung des Störstofffängers.

Die Bedingungen für die Adsorption am rotierenden Polyestersieb wurden in Kapitel 5 ermittelt.



Abb. 115: Analysator mit Rotierendem Sieb (ARS, Messstation)

14.4 Mahlung der Zellstoffe und Herstellung der Laborblätter

Die Mahlung des Zellstoffs erfolgte nach DIN EN 25264-3 in der Jokro-Mühle.¹⁰¹

Der Schopper-Riegler-Wert wurde nach Zellcheming-Merkblatt V/7/61 gemessen.¹⁰²

In Abb. 116 ist eine Skizze eines Schopper-Riegler-Gerätes zu sehen, mit dem vor der Herstellung von Laborblättern der Mahlgrad ermittelt wurde.

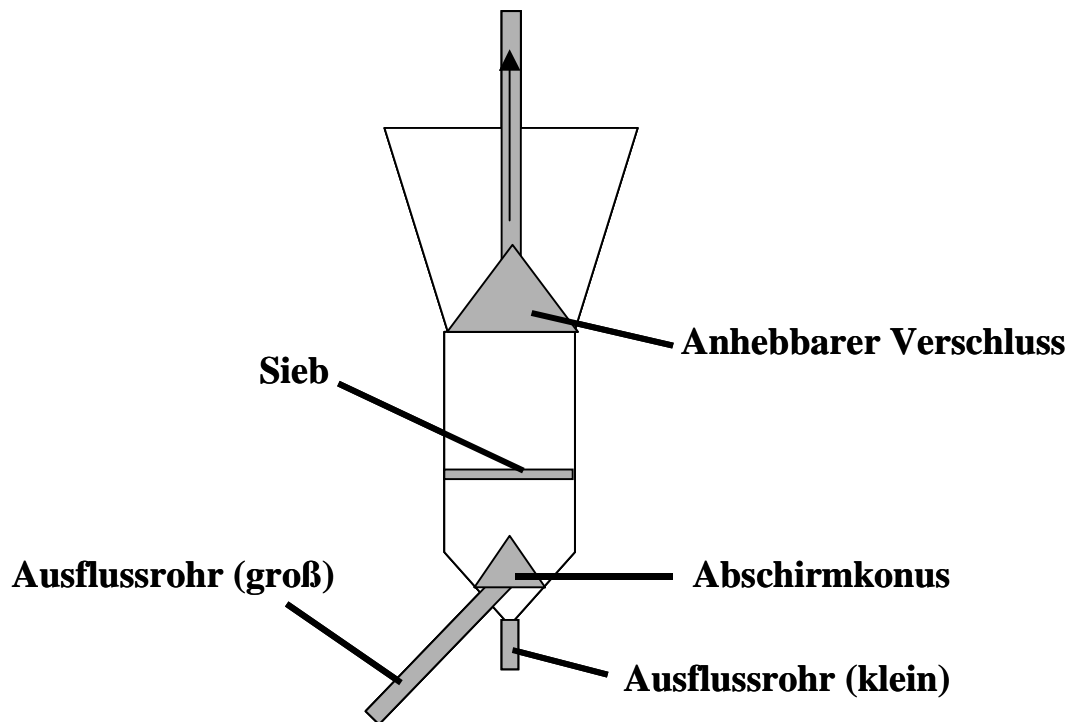


Abb. 116: Schopper-Riegler-Gerät zur Mahlgradsmessung

Gemäß normierter Vorschrift wird 1 Liter einer 0,2 %igen Fasersuspension in die obere Öffnung des Gerätes gegeben. Schlagartig öffnet man den anhebbaren Verschluss, woraufhin das Wasser der Suspension mehr oder weniger schnell durch das Sieb und das sich bildende Faservlies entweichen kann. Das aus dem großen Ausflussrohr fließende Wasser wird in einem Messbecher aufgefangen und seine Menge in ml abgelesen. Sie steht in direkter Beziehung zum Schopper-Riegler-Wert über:

$$\text{SR} = (1000\text{-ml})/10$$

Gleichung 14: Ermittlung des Schopper-Riegler-Wertes

Aufgrund der Geometrie des Gerätes ist ein Maximalwert von 95 SR (langsame Entwässerung) und ein Minimalwert von 5 SR (keine Bildung eines Faservlieses) möglich.

Die Herstellung der Laborblätter erfolgte in Anlehnung an DIN 54358 mit Leitungswasser.¹⁰³

14.5 Messung der papiertechnologischen Eigenschaften

14.5.1 Messung der Rohdichte

Die Rohdichte der Laborblätter wurde nach DIN 53 105 Teil 1 bestimmt.¹⁰⁴

14.5.2 Messung der mechanischen Eigenschaften

Die Bruchkraft und die daraus errechnete Reißlänge wurde nach DIN 53 112 Teil 1 bestimmt.¹⁰⁵

14.5.3 Messung der optischen Eigenschaften

Der **Weißgrad** wurde nach Tappi bei einer Wellenlänge von $\lambda = 457 \text{ nm}$ bestimmt.¹⁰⁶

Die **Opazität** wurde nach DIN 53146 bestimmt.¹⁰⁷

Der **Streu- und Absorptionskoeffizient** wurde nach DIN 54 500 bestimmt.¹⁰⁸

14.5.4 Messung der Kappa-Zahl

Die Bestimmung der Kappa-Zahl erfolgte nach DIN 54 375.¹⁰⁹

15 Zusammenfassung der Ergebnisse

Die Arbeit sollte einen Beitrag zur schwierigen, aktuellen und bis jetzt nicht gelösten Problematik der Unschädlichmachung von feindispersen Störstoffen mit klebendem Potenzial („Mikrostickies“) bei der Papierherstellung liefern. Dazu sollten geeignete Rohstoffe des Papiers so modifiziert werden, dass sie diese störenden Stoffe dauerhaft binden, so dass eine Aggregation und die Bildung größerer Ablagerungen an Maschinenteilen und im Papier vermieden wird. Alternativ könnten zweckdienlich modifizierte Faserstoffe geeignet sein, die Kreislaufwässer von Produktionen mit hohen Qualitätsanforderungen zu reinigen, wobei die beladenen Störstofffängermaterialien entweder biologisch oder thermisch entsorgt oder wieder für die Produktion weniger anspruchsvoller Produkte (z.B. in den Mittellagen von Karton) eingesetzt werden könnten.

Dazu wurde das Potenzial permanent kationisch modifizierter Zellstoffe, Modellstörstoffe aus Kreislaufwässern zu entfernen, in Abhängigkeit von verschiedenen Prozess- und Modifikationsparametern an Modell- und Realsystemen untersucht.

Es zeigte sich, dass die Fähigkeit der modifizierten Cellulosen, Störstoffe zu binden, im Wesentlichen von ihrer kationischen Oberflächenladung abhängt. Die Mindestderivatisierung, die zur maximalen Adsorptionsleistung nötig ist, wurde für die Systeme individuell ermittelt. Eine Hydrophobierung der Oberfläche der Störstofffänger erwies sich als wenig erfolgreich und in einigen Fällen sogar als Nachteil.

Die adsorbierten Störstoffe werden scherungs- und verdünnungsstabil gebunden. Dies spricht im Hinblick auf ein späteres Recycling des Zellstoffs für eine endgültige Unschädlichmachung der Störstoffe und nicht für ein Verlagern des Problems auf die nächste Stufe im gesamten Nutzungszyklus.

Die erfolgversprechendsten Zellstoffmodifikationen wurden selektiert und ihre Synthese optimiert.

Die Beurteilungsmethode des Analysators mit Rotierendem Sieb (ARS), welche es erlaubt, die Adsorption von Modellstörstoffen mit klebendem Potenzial an einer festen Oberfläche zu messen und so die Wirkung von Störstofffängern zu bestimmen, wurde

weiterentwickelt. Bei der Methode wird ein Polyestersieb (Papiermaschinensieb) benutzt, das unter definierten Bedingungen mit der zu untersuchenden Lösung in Kontakt gebracht wird. Die Adsorption von Störstoffen an dem Sieb wird gravimetrisch bestimmt. Für dieses Messverfahren wurden die Prüfbedingungen optimiert. Es wurden die Abhängigkeit der Adsorption von klebenden Verunreinigungen am Sieb von pH-Wert, Temperatur, Leitfähigkeit und Scherung bestimmt. Die Adsorption am Sieb ist scherabhängig, somit also von der Rotationsgeschwindigkeit des Rades und von der Rührgeschwindigkeit. Je höher die Scherung, desto höher ist die Adsorption am Sieb. Das Gerät wurde mit einer Zwischentrocknung versehen, mit Hilfe derer sich größere Mengen ablagern, was dazu dient, den Messfehler gering zu halten.

Als Modellstörstoffe für den Test der Störstofffänger wurden Dispersionen von Ethylenpolyvinylacetat (E/VA) und Poly(2-Ethyl-Hexyl-)acrylat eingesetzt. Gepfropfte kationische Zellstoffe und teilhydrophobierte direkt kationisierte Zellstoffe binden die Modellstörstoffe und verhindern dadurch deren Adsorption am Sieb vollständig oder fast vollständig. Redispergierte Klebstofffilme haben allgemein ein viel geringeres Ablagerungspotenzial.

Es konnte ein Zusammenhang zwischen der Oberflächenenergie von Modellklebstoffen und ihrer Tendenz, sich an ein Sieb bekannter Oberflächenenergie anzulagern, bestätigt werden. Die höchste Ablagerungstendenz wurde gefunden, wenn Klebstoff und Sieb möglichst identische Oberflächenenergien besitzen.

Auch der Einfluss von Füllstoffen auf die Bildung von Ablagerungen am Sieb in Gegenwart von Modellstörstoffen wurde untersucht. Es wurde die Adsorption von Polyacrylat in Anwesenheit von Kaolin, Titandioxid, Bentonit, Talkum bzw. Calciumcarbonat (GCC und PCC) am Sieb gemessen. Dabei wurde gefunden, dass Talkum und die Calciumcarbonate an dem Polyacrylat haften und sich Modellstörstoff und Füllstoff in starkem Maße auf dem Sieb niederschlagen. Die Ablagerungen werden also durch diese Füllstoffe noch verstärkt. E/VA verklebt nicht mit den mineralischen Additiven, sie bleiben nicht am Sieb haften. Ebenso wenig Zellstoff und kationische Cellulose.

Hat der Klebstoff eine hohe Klebrigkeit unter Raumbedingungen, so werden Füllstoffe günstiger Oberflächenenergien in die Ablagerungen eingebaut. Ist die Klebrigkeit gering, unterbleibt dieses Verhalten.

Die Wirkung der kationischen Zellstoffe als Störstofffänger wurde in Anwesenheit von ausgewählten Füllstoffen ermittelt und der Einfluss der Zugabereihenfolge untersucht.

Die Brauchbarkeit der ARS-Methode sowie die Wirkung der kationischen Zellstoffe als Störstofffänger wurden an realen Stoffsystemen der Industrie getestet und die Messbedingungen auf diese Anforderungen abgestimmt. Danach ist die ARS-Methode gut geeignet, das klebende Potenzial der Störstoffe in realen Stoffsystemen zu bestimmen und so z.B. die Wirksamkeit einer Flotationsanlage zu ermitteln.

Die mechanischen und optischen Eigenschaften von Laborblättern, die kationische Zellstoffe enthielten, wurden bestimmt. Es zeigte sich, dass die Eigenschaften denen des unbehandelten Zellstoffs wenig nachstehen und somit kein diesbezüglicher Hinderungsgrund für den großtechnischen Einsatz gegeben ist.

Die kationisch derivatisierten Zellstoffe nehmen kationische Additive erwartungsgemäß nicht an, wie mit Nassfestmittel als Vertreter handelsüblicher Papierzusatzstoffe untersucht wurde. Dieses Verhalten eröffnet die Möglichkeit einer gezielten Steuerung der Reaktion des Zellstoffs mit chemischen Additiven, z.B. in mehrlagigen Papieren, deren Lagen verschiedene, über chemische Hilfsmittel einzustellende, Eigenschaftsprofile aufweisen sollen.

Ein potenzielles Problem wurde bei Pfropfzellstoffen beobachtet: Es entstand eine Dunkelfärbung bei der Pfropfung von Zellstoffen mit Cer(IV) als Initiator. Die dem Phänomen zugrunde liegende chemische Reaktion wurde identifiziert. So konnte gezeigt werden, dass die Verfärbung nicht bei Zellstoffen auftritt, die naturgemäß keine oder wenige Syringylgruppen enthalten, wie z.B. Linters oder Eukalyptuszellstoff (oder auch Stärke¹¹⁰).

Weiterhin wurden alternative Ansätze zur Vermeidung von klebenden Ablagerungen untersucht und es konnte gezeigt werden, dass positive Effekte über die Variation der Materialien bzw. durch Zugabe von Dispergiermitteln erreicht werden können.

Modellvorstellungen für die Interaktionen zwischen Störstoffen und Füllstoffen bzw. zu den Wechselwirkungen in Systemen mit Störstoffen, Störstofffängern und Füllstoffen wurden entwickelt. Ebenso wird ein Modell zum Einfluss von Trocknung und Scherung auf das Ablagerungsverhalten von klebenden Verunreinigungen vorgestellt.

16 Literaturverzeichnis

- 1 Möbius, C.H.: Die Störstoffkonzentration als begrenzender Wert für die Verringerung der spezifischen Frischwassermenge in Papierfabriken. Wochenbl. f. Papierfab. **112** (1984), Nr. 16, 559-561.
- 2 Auhorn, W.; Melzer, J.: Untersuchung von Störsubstanzen in geschlossenen Kreislaufsystemen. Wochenbl. f. Papierfab. **107** (1979), Nr. 13, 493-502.
- 3 Biza, P.; Lippert, G. V.: Problematik der Stickybestimmung im Deinkstoff. Wochenbl. f. Papierfab. **120** (1992), Nr. 11/12, 439-442.
- 4 Linhart, F.; Auhorn, W. J.; Degen, H. J.; Lorz, R.: "Anionic Trash": controlling detrimental substances. Tappi J. **70** (1987), Nr. 7, 79-85.
- 5 Schneidersöhne Online-Papierlexikon,
<http://www.schneidersoehne.de/papier/lexikon/index.html>
- 6 Naydowsky, C.; Baumgarten, D.: Störstoffe vom Rohstoff bis zum Vorfluter. Wochenbl. f. Papierf. **118** (1990), Nr. 14, 635-638.
- 7 Onusseit, H.: Physikalisch-chemische Eigenschaften von Klebstofffilmen und deren Relevanz im Papierrecyclingprozeß. PTS Manuskript AP-SY 2005 MUC zum 3. PTS Symposium „Klebende Verunreinigungen bei der Aufbereitung von Altpapier für die Papiererzeugung.“ (2000), 3-1 – 3-20.
- 8 Roick, T.; Schmitt, G.; Schempp, W.: Störstoffe in Holzschliffiltraten: Identifizierung, Veränderungen im Verlauf der Bleiche, analytische Beurteilung der Wirkung von Bekämpfungsmitteln. Wochenbl. f. Papierfab. **122** (1994), Nr. 12, 506-509.
- 9 Weigl, J.; Völkel, H.-G.; Grenz, R.: Zusatz von Hilfsmitteln zu den Holzstoffkomponenten zur Reduzierung der Störstoff-Frachten in Papiermaschinen-Kreisläufen. Wochenbl. f. Papierfab. **122** (1994), Nr. 23/24, 955-960.
- 10 Möbius, C. H.; Baumgarten, H. L.: Entfernung gelöster organischer Stoffe aus Papierfabriks-Kreislaufwässern durch Adsorption an füllstoffähnlichen

-
- anorganischen Adsorbentien. Wochenbl. f. Papierfab. **112** (1984), Nr. 11/12, 395-406.
- 11 Laufmann, M.; Hummel, W.: Neutrale holzhaltige Papierherstellung 1990. Wochenbl. f. Papierfab. **119** (1991), Nr. 8, 269-293.
- 12 Schwarz, M.: Stickies - eine Herausforderung für die gesamte Prozesstechnologie. Wochenbl. f. Papierfab. **125** (1997), Nr. 14/15, 692-698.
- 13 Mönch, D.; Stange, A.; Linhart, F.: Fortschrittliche Produktkonzepte zur Störstoffentlastung und Effizienzsteigerung bei der Papierherstellung. Wochenbl. f. Papierfab. **124** (1996), Nr. 20, 889-895.
- 14 Fogarty, T. J.: Cost-effective, common sense approach to stickies control. Tappi J. **76** (1993), Nr. 3, 161-167.
- 15 AiF-Antrag „Störstoffe“ (1994) Institut für Makromolekulare Chemie, Fachgebiet Nachwachsende Rohstoffe, TH Darmstadt.
- 16 Ackermann, Ch.; Putz, H.-J.; Götsching, L.: Herkunft und Gehalt klebender Verunreinigungen im graphischen Altpapier. Wochenbl. f. Papierfab. **124** (1996), Nr. 11/12, 508-516.
- 17 Weigl, J.; Grenz, R.; Kästner, M.: Erfassung von Störstoffen mit dem Streaming-Current-Detector und Maßnahmen zur Störstoffverringering. Wochenbl. f. Papierfab. **118** (1990), Nr. 3, 109-118.
- 18 Gruber, E.; Großmann, K.; Pätzold, R.; Schempp, W.: Charakterisierung und Bekämpfung von Störstoffen aus Altpapieren durch spezifische Polymere. Abschlußbericht über das AiF-Projekt 10212 (1997).
- 19 Gruber, E.; Großmann, K.; Pätzold, R.: Charakterisierung von feindispersen Stickies aus Altpapieren. Wochenbl. f. Papierfab. **126** (1998), Nr.13, 645-651.
- 20 Gruber, E.; Gattermayer, J.; Pätzold, R.: Adsorptionseigenschaften von Mikrostickies. PTS-Vortragsband: Stickies, PTS-VB 905, 16-16.11 (1999).
- 21 Auhorn, W.: Das Störstoffproblem bei Verringerung der spezifischen Abwassermenge. Wochenbl. f. Papierfab. **112** (1984), Nr. 2, 37-48.

-
- 22 Dunlop-Jones, N.; Allen, L. H.: A rapid method for the qualitative analysis of plastic and „sticky“ containments by pyrolysis-gas-chromatography. *Tappi J.* **71** (1988), Nr. 2, 109-113.
- 23 Bliss, T.: Reverse Cleaning – Its use in removing lightweight and sticky containments. *Tappi J.* **63** (1980), Nr. 6, 87-90.
- 24 US-Pat. 3472840 (1969).
- 25 Japanisches Patent 05070501 A1 (1993).
- 26 Japanisches Patent 62132901 A2 (1987).
- 27 Krause, Th.; Käufer, M.; Schempp, W.: Kationischer Zellstoff für die Papierherstellung – Laboruntersuchungen zur Herstellung, Anwendung und Wirkung. *Das Papier* **35** (1981), Nr. 10A, V33-V38.
- 28 Hollemann, A. F.; Wiberg, N.: Lehrbuch der anorganischen Chemie. Walter de Gruyter Verlag, Berlin – New York 91. – 100. verbesserte und stark erweiterte Auflage **1985**.
- 29 Haman, C. H.; Vielstich, W.: Elektrochemie 1. Taschentext 41, VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim 2. Überarbeitete Auflage **1985**.
- 30 Klein, R.; Großmann, H.: Adsorption klebender Verunreinigungen an festen Grenzflächen. *Wochenbl. f. Papierfab.* **123** (1995), Nr. 19, 871-876.
- 31 Atkins, P. W.: Physikalische Chemie. Kap 7.2. VCH Verlagsgesellschaft mbH Weinheim, 1. Auflage, **1988**.
- 32 Brezesinski, G.; Mögel, H. – J.: Grenzflächen und Kolloide. Spektrum Akademischer Verlag GmbH Heidelberg, Berlin, Oxford, **1993**.
- 33 Lipatov, Y. S.; Sergeeva, L. M.: Adsorption of Polymers. John Wiley & Sons New York, Toronto **1972**.
- 34 Giles, C. H.; MacEvans, T. H.; Nakhwa, S. N.; Smith, D.: Studies in Adsorption. Part IX. A system of solution adsorption isotherms, and its use in diagnosis of adsorption mechanisms and in measurement of specific surface areas of solids. *J. Chem. Soc. London* 1960, 3973-3993.

-
- 35 Klix, J.: Einfluß von Molmasse und Ladungsdichte ausgewählter synthetischer Polyelektrolyte auf ihr Adsorptionsverhalten und ihre Wirkung als Retentionsmittel. Darmstadt, TH, Dissertation 1991.
- 36 Philipp, B.; Dawydoff, W.; Hong, L. T.; Linow, K. J.: Polyanion–Polykation-Wechselwirkungen und ihre Bedeutung für die Papierindustrie. Zellstoff u. Papier **28** (1979), Nr. 5, 203-207.
- 37 Schempp, W.; Tran, H. T.: Die Polyelektrolyttitration–Methode, Aussage, Einschränkungen. Wochenbl. f. Papierf. **109** (1981), Nr. 19, 726-734.
- 38 Schempp, W.; Heß, P.; Krause, Th.: Die Polyelektrolyttitration–eine Alternative zu Zetapotentialmessungen? Das Papier **36** (1982), Nr. 10A, V41-V46.
- 39 Schempp, W.: Polyelektrolyttitration–Zeta–Potenzial. Ein kritischer Vergleich. Wochenbl. f. Papierf. **116** (1988), Nr. 20, 869-872.
- 40 Arno, J. N.; Frankle, W. E.; Sheridan, J. L.: Zeta Potential and its application to filler retention. Tappi J. **57** (1974), Nr. 12, 97-100.
- 41 Weigl, J.; Baumeister, M.: Bedeutung des Zeta-Potentials bei Adsorptionsvorgängen. Wochenbl. f. Papierfab. **105** (1977) Nr. 23/24, 961-970.
- 42 McKinney, R. W. J.: A Review of Sticky Control Methods, Including the Role of Surface Phenomena in Control. Tappi Proceedings Pulping Conference (1989), Book 1, 177-183.
- 43 Scheufelen, U.: Herstellung und Eigenschaften von synthetischem Papier aus Folien und synthetischem Zellstoff. Darmstadt, TH, Dissertation 1978.
- 44 Grenzflächenchemie: Einführung in die theoretischen Grundlagen zur Messung von Kontaktwinkeln. Broschüre der dataphysics GmbH, Filderstadt.
- 45 Stein, S.; Schwinger, K.: Charakterisierung der Grenzflächeneigenschaften von Papieroberflächen mit Hilfe der dynamischen Randwinkelmethode. Wochenbl. f. Papierf. **126** (1998), Nr. 16, 725-728.
- 46 Ling, T. F.: Modifying Surface Properties of sticky Materials through Polymer/Surfactant Adsorption. Pulp Paper Can. **94** (1993), Nr. 10, 17-23.
- 47 Orchon, S.: Wetting Angle Determinations – A Tool for Evaluation of Coating Adhesion. Tappi **47** (1958), Nr. 1, 33-37.

-
- 48 Zismann, W. A.: Constitutional Effects in Adhesion and Cohesion. Symposium: Adhesion and Cohesion, Amsterdam 1961, Herausgeber: P. Weiss, Amsterdam, Elsevier Publ. (1962), 172-176.
- 49 Kubelka, P.; Munk, F.: Z. techn. Physik **12** (1931), 593.
- 50 Geisel, U.: Entwicklung einer Methode zur Herstellung von Prüfkörpern für Pigmente und ihre Anwendung in der instrumentellen Farbmessung, Diplomarbeit, FH, Fresenius Wiesbaden, Januar 1991.
- 51 Homepage der Universität Erlangen:
http://www.biologie.uni-erlangen.de/botanik1/html/anchor-aeinheit_16.htm
- 52 Carr, M. E.; Bagby, M. O.: Preparation of Cationic Starch Ether: A Reaction Efficiency Study. Starch / Stärke **33** (1981), Nr. 9, 310-312.
- 53 Bergh, N.-O.; Hemmes J.-L.: Grundlagen der Stärketechnologie. Wochenbl. f. Papierf. **119** (1991), Nr. 4, 111-121.
- 54 Ott, Th.: Untersuchungen zur heterogenen Kationisierung von Cellulosefasern. Darmstadt, TH, Diplomarbeit, 1995.
- 55 Käufer, M.: Kationisierung von Zellstoffen – Untersuchungen zur Kinetik der Reaktion und praktische Anwendung. Darmstadt, TH, Dissertation, 1982.
- 56 Adam, W.; Heil, M.: Reaction of 1,2-Dioxyethanes with Heteroatom Nucleophiles: Adduct Formation by Nucleophilic Attack at the Peroxide Bond. J. A. Chem. Soc. **114** (1992), Nr. 14, 5591-5598.
- 57 Britisches Patent 715194 (1954).
- 58 Gerlach, E.: Durch Redoxprozesse initiierte Pfropfcopolymerisation von Cellulose mit Acrylmonomeren. Dissertation an der Textilforschungsanstalt Krefeld 1973.
- 59 Mino, G.; Kaizerman, S.: A new method for the preparation of graft copolymers. Polymerization initiated by ceric ion redox systems. J. Polym. Sci. **31** (1958), 242-243.
- 60 Arthur jr., J. C.; Baugh, P. J.; Hinojosa, O.: ESR Study of Reactions of Cellulose Initiated by the Ceric Ion Method. J. Appl. Polym. Sci. **10** (1966), 1591-1606.

-
- 61 Ogiwara, Y.; Kubota, H.: Effects of Carbonyl and Aldehyde Groups in the Graft Copolymerization of Methyl Methacrylate on Cellulose with a Ceric Salt. *J. Polym. Sci. A-1*, **5** (1967), 2791-2805.
- 62 Arthur jr., J. C.: Graft Copolymerization of Polysaccharides. *Ad. Macromol. Chem.* **2** (1970), 1-87.
- 63 Fanta, G. F.; Bagley, E. B.: Starch, Graft Copolymers. *Encycl. Polym. Sci. Technol., Suppl.* **2** (1977), 665-699.
- 64 Gruber, E.; Granzow, C.: Herstellung von kationischen Zellstoffen durch Pffropfcopolymerisation. Teil 1: Synthese und Charakterisierung. *Das Papier* **50** (1996), Nr. 6, 293-299.
- 65 Gruber, E.; Granzow, C.: Herstellung von kationischen Zellstoffen durch Pffropfcopolymerisation. Teil 2: Papiertechnische Eigenschaften von Pffropfzellstoffen. *Das Papier* **51** (1997), Nr. 2, 55-58.
- 66 Dykstra, G. M.; Hoekstra, P. M.; Suzuki, T.: A new method for measuring depositable pitch and stickies and evaluating control agents. *Papermakers Conference* **1988**, 327-340.
- 67 Elsby, L. E.: Experiences from tissue and board production using stickies additives. *Pulping Conference* **1986**, 187-191.
- 68 Cathie, K.; Haydock, R.; Dias, I.: Understanding the fundamental factors influencing stickies formation and deposition. *Pulp Paper Canada* **93** (1992), Nr.12, 157-160.
- 69 Carre, B.; Fabry, B.; Brun, J.: Comparison of two methods to estimate secondary stickies contamination. *Progress in Paper Recycling* **5** (1995), Nr. 11, 68-72.
- 70 Welkener, U.; Hassler, T.; McDermott, M.: The effect of furnish components on depositability of pitch and stickies. *Pulp Paper Res. Journal* **2** (1993), Nr. 1, 223-225.
- 71 Fukui, T.; Okagawa, A.: The use of a rotating felt to study the behavior of organic colloids in papermaking stock. *Tappi Journal* **69** (1986), Nr. 9, 134-135.

-
- 72 Ling, T. F.; Hall, J. D.; Walker, M. M.: Novel test method for evaluating stickies deposition control. *Pulp Paper Canada* **94** (1993), 85-89.
- 73 Doshi, M. R.: Quantification of Stickies. *Progress in Paper Recycling* **4** (1995), Nr.2, 103-106.
- 74 Doshi, M. R.: Quantification, Control and Retention of Stickies. *Progress in Paper Recycling* **2** (1992), Nr.11, 45-48.
- 75 Anglim, P.; Moore, G.; Ferguson, L.: Deposition and measurement of sticky particles. *Pulp Paper Can.* **100** (1999), Nr. 1, T21-T23.
- 76 Carre', B.; Brun, J.; Galland, G.: The incidence of the destabilization of the pulp suspension on the deposition of secondary stickies. *Pulp Paper Can.* **99** (1998), Nr. 7, T248-T252.
- 77 Blanco, A.; Negro, C.; Conception Monte, M.; Otero, D.; Tijero, J.: New system to predict deposits due to DCM destabilization in paper mills. *Pulp Paper Can.* **101** (2000), Nr. 9, 40-43.
- 78 Oulette, A. J.: Troubleshooting for Stickies Using the Doshi Method. *Progress in Paper Recycling* **4** (1995), Nr. 2, 85-88.
- 79 Gustafsson, Ch.; Tammela, V.; Kahila, S.: On pitch troubles caused by sulphite pulp. *Paperi ja Puu* **34** (1952), Nr. 4a, 121-128.
- 80 Elsby, L. E.: Experiences from tissue and board production using sticky additives. *Pulping Conference* 1986, 187-191.
- 81 Klein, R.: Ablagerungsverhalten potenziell klebender Stoffe bei der Papierherstellung. *Wochenbl. f. Papierfab.* **128** (2000), Nr.8, 516-523.
- 82 Gattermayer, J.: Untersuchungen zum Adsorptionsverhalten ausgewählter Störstoffe mit klebendem Potential an Komponenten der Papier-Faserstoffsuspension. Darmstadt, TH, Diplomarbeit 1997.
- 83 Gruber, E.; Gattermayer, J.: Untersuchung des Adsorptionsverhaltens ausgewählter Störstoffe mit klebendem Potenzial an Komponenten der Faserstoffsuspension. PTS-Symposium "Klebende Verunreinigungen (Stickies) bei der Aufbereitung von Altpapier für die Papiererzeugung" 60; 14-1 - 14-11 (1997).

-
- 84 Homepage der Firma Cellcat: <http://members.eunet.at/cellcat/>
- 85 Didwania, H. P.: The Mechanism of Strength Increases in Paper on Hydroxyethylation of Fibers. *Tappi J.* **52** (1969), Nr. 8, 1511-1517.
- 86 Spadaro, J. J.; Janssen, H. J.; Vix, H. L. E.; Simons, F. L.: Chemical Modification of Cotton Linters for Papermaking. *Tappi J.* **41** (1958), Nr. 11, 674-679.
- 87 Zellcheming – Merkblatt IV/42/67, Prüfung von Zellstoff. Bestimmung des Trockengehalts von Zellstoffproben.
- 88 Gullichsen, J.: The Influence of Temperature and Humidity on the Colour Reversion of Pulp. *Paperi ja Puu* **47** (1965), Nr. 4a, 215-222.
- 89 Hünig, S.; Musso, H.: Nachweis funktioneller Gruppen in organischen Verbindungen. Institut für organische Chemie der Universität Marburg, als Manuskript gedruckt **1986**.
- 90 Okamura, Y.; Tagawa, M.; Gotoh, K.; Sunaga, M.; Tagawa, T.: Influence of drawing and heat treatment on surface free energies of polyethylene terephthalate fibers. *Colloid Polym. Sci.* **274** (1996), Nr. 7, 628-633.
- 91 TU Darmstadt, Institut für Makromolekulare Chemie, Fachgebiet Nachwachsende Rohstoffe, interne Methode Nr. 16.
- 92 Ott, Th.: Untersuchungen zur heterogenen Kationisierung von Cellulosefasern sowie zur Charakterisierung und Anwendung kationischer Zellstoffe. Darmstadt, TU, Dissertation 1997.
- 93 TU Darmstadt, Institut für Makromolekulare Chemie, Fachgebiet Nachwachsende Rohstoffe, interne Methode Nr. 17.
- 94 TU Darmstadt, Institut für Makromolekulare Chemie, Fachgebiet Nachwachsende Rohstoffe, interne Methode Nr. 1.
- 95 Gruber, E.; Ott, Th.: Zur Bestimmung kationischer Gruppen in kationisierten Zellstoffen. *Das Papier* **49** (1995), Nr. 6, 289-296.
- 96 TU Darmstadt, Institut für Makromolekulare Chemie, Fachgebiet Nachwachsende Rohstoffe, interne Methode Nr. 3.
- 97 TU Darmstadt, Institut für Makromolekulare Chemie, Fachgebiet Nachwachsende Rohstoffe, interne Methode Nr. 5.

-
- 98 TU Darmstadt, Institut für Makromolekulare Chemie, Fachgebiet Nachwachsende Rohstoffe, interne Methode Nr. 2.
- 99 TU Darmstadt, Institut für Makromolekulare Chemie, Fachgebiet Nachwachsende Rohstoffe, interne Methode Nr. 9.
- 100 TU Darmstadt, Institut für Makromolekulare Chemie, Fachgebiet Nachwachsende Rohstoffe, interne Methode Nr. 7.
- 101 DIN EN 25264-3: Zellstoff; Labormahlung. Teil 3: Jokro-Mühle-Verfahren, 09. 1994.
- 102 Zellcheming-Merkblatt V/7/61: Einheitsmethode für die Festigkeitsprüfung von Zellstoffen. G. Prüfung des Entwässerungsverhaltens. I. Schopper-Riegler-Wert, °SR (Mahlgrad). II. Entwässerungsdauer mit dem Schopper-Riegler-Gerät, sec. SR. Entwässerungsdauer mit dem Rapid-Köthen-Gerät, sec. RK, 07. 1961.
- 103 DIN 54358 – 01 – A: Prüfung von Zellstoff: Herstellung von Laborblättern für physikalische Prüfungen. Rapid-Köthen-Verfahren, 02. 1981.
- 104 DIN 53105 – Teil 1: Prüfung von Papier und Pappe: Bestimmung der mittleren Dicke von Einzelblättern, der Rohdichte und des spezifischen Volumens. 12. 1977.
- 105 DIN 53112 – Teil 1: Prüfung von Papier und Pappe: Zugversuch an klimatisierten Proben. 09. 1991.
- 106 Tappi Test Method T 452 om-92: Brightness of pulp, paper and paperboard (directional reflectance at 457 nm), 1992.
- 107 DIN 53146 – 79: Prüfung von Papier und Pappe: Bestimmung der Opazität. 03. 1979.
- 108 DIN 54500: Prüfung von Papier: Bestimmung der dichtebezogenen Lichtstreu- und Lichtabsorptionskoeffizienten von Faserstoffen und Papieren, 04. 1996.
- 109 DIN 54 357: Prüfung von Cellulose: Bestimmung der Kappa-Zahl, 08.1978.
- 110 Bothor, R.: Herstellung und Charakterisierung von granulären Stärke–Pffropf-copolymeren und Untersuchungen zu ihrer Anwendung als Papierhilfsmittel. Darmstadt, TU, Dissertation 1999.